

УДК 541.64:547.538.141

ОСОБЕННОСТИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАСЛОРАСТВОРIMЫХ ИНИЦИATORОВ

Ильменев П. Е., Литвиненко Г. И., Каминский В. А.,
Грицкова И. А.

Проведена эмульсионная полимеризация стирола в присутствии маслорасторимых инициаторов. Обнаружена зависимость между скоростью полимеризации и растворимостью инициатора в водной фазе. Построена математическая модель процесса, с помощью которой определена концентрация образующихся в системе латексных частиц. Показано, что основной вклад в образование частиц вносят радикалы, возникающие при распаде инициатора, растворенного в воде.

Эмульсионная полимеризация (ЭП) – гетерогенный процесс, отличающийся от полимеризации в массе большей скоростью и высокой ММ образующегося полимера. Теория ЭП разработана только для систем с водорастворимыми инициаторами. Полимеризация протекает в полимерно-мономерных частицах (ПМЧ), инициирование в которых происходит при попадании радикалов из водной фазы. Скорость полимеризации w определяется выражением

$$w = \frac{-dM}{dt} = k_p[M]N\bar{n}, \quad (1)$$

где k_p – константа скорости роста цепи; $[M]$ – концентрация мономера в ПМЧ; N – число частиц в системе; \bar{n} – среднее число радикалов в одной ПМЧ. Согласно теории Смита и Эварта [1, 2], зависимость N от начальных концентраций инициатора [1] и эмульгатора [S] имеет вид

$$N \sim [I]^{0.4}[S]^{0.6} \quad (2)$$

Среднее число радикалов в частице [3]

$$\bar{n} = \frac{a}{4} I_0(a)/I_1(a), \quad (3)$$

где $a^2 = 16v\rho/k_0N$; $v = 4\pi R^3/3$ – объем ПМЧ; $\rho = 2/k_d$ [1] – скорость образования радикалов в воде; k_0 – константа скорости обрыва цепи; $I_v(a)$ – модифицированная функция Бесселя порядка v . В наиболее характерном для ЭП случае $a \ll 1$ из выражения (3) следует $\bar{n} = 0.5$. В этом предельном случае скорость ЭП не будет меняться в ходе процесса, пока в системе имеется свободный мономер в виде капель.

Развитию теории ЭП посвящено большое число работ [4–6], в которых, исходя из различных предположений о механизме образования ПМЧ, проведен расчет w и ММР полимера для систем, инициированных водорастворимым инициатором.

Для инициирования ЭП используют также маслорасторимые инициаторы, например ДАК, широко применяемый при полимеризации в массе. Механизм инициирования ЭП в таких системах остается неясным [5].

Несмотря на то что основная масса инициатора в этом случае сосредоточена в каплях мономера, скорость ЭП, как правило, значительно выше, чем скорость полимеризации в массе. Скорость полимеризации, размеры латексных частиц и средние ММ образующегося полимера сопоставимы с теми, которые достигаются при использовании водорастворимого инициатора.

Если предположить, что радикалы в ПМЧ образуются парами при распаде растворенного в мономере инициатора, среднее число радикалов \bar{n} составит [7]

$$\bar{n} = v \sqrt{\frac{\rho_m}{k_0}} \operatorname{th}\left(v \sqrt{\frac{\rho_m}{k_0}}\right) \quad (4)$$

где $\rho_m = 2/k_d[I]_m$ – скорость инициирования в мономерной фазе. Как следует из выражений (2) и (4), при увеличении объема ПМЧ в ходе полимеризации должна возрастать ее скорость. Однако кинетическая кривая конверсия – время, как правило, имеет прямолинейный участок, соответствующий постоянной скорости полимериза-

ции. Далее, если в выражение (4) подставить характерные значения ρ_m , k_0 и v , получим $\bar{n} \ll 0,5$, и, следовательно, при одинаковых скоростях инициирования скорость ЭП при использовании маслорасторимого инициатора должна быть значительно ниже, чем при использовании водорастворимого. Кроме того, если считать, что отличие ЭП в присутствии маслорасторимого инициатора от полимеризации в массе заключается только в разделении мономерной фазы на мелкие капельки, следует ожидать понижения не только скорости, но и средней степени полимеризации.

Для устранения этих противоречий авторы работы [8] предположили, что все радикалы, образующиеся при распаде инициатора в мономере, выходят в воду, а затем инициирование происходит так же, как при использовании водорастворимого инициатора. Алмог и Леви [9], исследуя микросус펜зионную полимеризацию стирола, инициированную маслорасторимыми инициаторами, и считая образование высокомолекулярного полимера особенностью ЭП, предположили, что растворимость инициатора в воде достаточна велика, чтобы часть мономера полимеризовалась по эмульсионному механизму за счет растворенного в воде инициатора.

Поскольку механизм инициирования и роль капель мономера при ЭП с использованием маслорасторимых инициаторов остаются неясными, представляется целесообразным изучить особенности ЭП, инициированной такими инициаторами. В настоящей работе исследовали ЭП стирола, инициированную тремя маслорасторимыми инициаторами, существенно различающимися растворимостью в воде.

Стирол квалификации ч. очищали от стабилизатора (гидрохинона) водным раствором щелочи, промывали водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Эмульгатор Е-30 (алкилсульфонат натрия $C_{12}H_{25}SO_3Na$) – технический продукт, содержание основного вещества 92%, применяли без дополнительной очистки. Инициаторы (ДАК – технический продукт, дважды перекристаллизовывали из метанола, перекись бензоила (ПБ) и перекись лаурила (ПЛ) – дважды пересаждали метанолом из раствора в хлороформе. Ингибитор – нитрит натрия квалификации ч. Полимеризацию проводили при 50°. Раствор эмульгатора и стирол перед загрузкой в дилатометр тщательно дегазировали на вакуумной установке. Эмульсию создавали вращением магнитной мешалки в широкой части дилатометра. Скорость полимеризации определяли дилатометрическим методом. ММР полистирола анализировали методом ГПХ. Использовали хроматографы фирм «Knauf» и «Waters», колонки фирм «Chrompack» и «Waters» с насадкой μ -стирогель 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6 Å. Обработку хроматограмм проводили на программируемом интеграторе «Spectra-Physics SP-4100» с использованием калибровочной зависимости в виде полинома третьей степени. Растворимость инициаторов в воде определяли методом УФ-спектрофотометрии на приборе «Specord UV-VIS».

Как следует из рис. 1, для всех инициаторов на кинетических кривых имеется прямолинейный участок – участок постоянной скорости, тогда как в соответствии с уравнением (4) скорость должна постоянно увеличиваться с ростом конверсии мономера. Данные табл. 1 указывают на существование непосредственной связи между растворимостью инициатора в воде и скоростью ЭП. В то время как скорости полимеризации в массе близки для всех трех инициаторов (при одинаковой их концентрации), скорости ЭП значительно различаются. Так, скорость ЭП в присутствии ПЛ, растворимость которого в воде наименьшая из трех рассмотренных инициаторов, лишь в 1,5 раза превышает скорость полимеризации в массе, в то время как скорость полимеризации в массе с ДАК составляет всего несколько процентов от скорости ЭП.

В отличие от ЭП, инициированной водорастворимым инициатором, когда ММР полистирола практически не меняется с конверсией, при инициировании ЭП маслорасторимым инициатором ММР имеет на низких конверсиях мономера бимодальный характер (рис. 2). Низкомо-

Таблица 1

Растворимость инициаторов в воде при 20° и скорости полимеризации стирола в массе и в эмульсии при использовании этих инициаторов *

Инициатор	Растворимость, г/100 мл	Скорость полимеризации в массе, %/мин	Скорость ЭП **, %/мин
ДАК	0,036	0,03	0,75
ПБ	0,001	0,02	0,12
ПЛ	10^{-4}	0,03	0,05

* Концентрация инициатора 0,025 моль/л стирола.

** Концентрация эмульгатора Е-30 4 г/100 мл водной фазы.

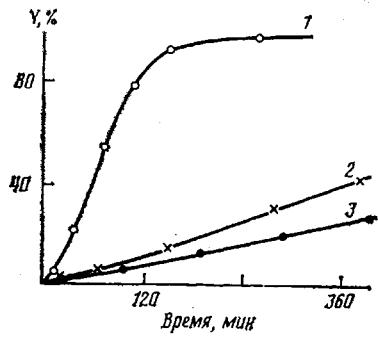


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость конверсии стирола Y от времени. Объемное соотношение стирол : раствор эмульгатора = 1 : 2, эмульгатор Е-30, $[S] = 4 \text{ г}/100 \text{ мл}$, $[I] = 0,025 \text{ моль}/\text{л}$ стирола. 1 – ДАК, 2 – ПБ, 3 – ПЛ

Рис. 2

Рис. 2. ММР полистирола, полученного методом ЭП, инициированной ДАК. $[I] = 0,025 \text{ моль}/\text{л}$ стирола, эмульгатор Е-30, $[S] = 4 \text{ г}/100 \text{ мл}$, объемное соотношение стирол : раствор эмульгатора = 1 : 2. Выход полимера 1(1) и 97% (2)

лекулярная фракция с максимумом в области $M \approx 10^5$ соответствует ММР, образующемуся при полимеризации в масле. Доля низкомолекулярной фракции уменьшается с ростом конверсии, и при ЭП в присутствии ДАК при конверсии, близкой к 100%, ММР полистирола почти не отличается от распределения, полученного при использовании $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [10]. Для ЭП, инициированной ПБ и ПЛ, доля низкомолекулярной фракции остается значительной вплоть до конца полимеризации.

Для объяснения экспериментальных результатов рассмотрим возможные варианты инициирования ЭП при использовании маслорастворимых инициаторов. В системе с маслорастворимым инициатором первичные радикалы образуются в результате распада инициатора в каплях мономера, в ПМЧ и в мицеллах эмульгатора, а также в незначительном количестве в водной фазе. Часть низкомолекулярных радикалов, содержащих несколько мономерных звеньев, может выйти из капель, ПМЧ и мицелл в водную фазу, после чего эти радикалы могут вновь быть захвачены другими частицами. Вероятность выхода радикала из частицы p определяется конкуренцией трех процессов – роста, обрыва и диффузии радикалов в частице к ее границе: $p = \frac{t_0}{t_0 + t_b} (1 - \exp[-t_p(t_0^{-1} + t_b^{-1})])$, где t_p – время, за которое первичный радикал присоединит m мономерных звеньев и станет практически нерастворим в воде, $t_p = m/k_p[M]$; ($1 < m < 10$); t_0 – время обрыва двух радикалов, равное v/k_0 ; t_b – время жизни радикала в частице, определяемое как характерное время уменьшения концентрации радикалов в частице радиуса R . t_b можно определить из решения диффузионной задачи

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_m \Delta C_1 \quad R \geq r > 0; \quad \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_b \Delta C_2 \quad r > R \quad (5)$$

с начальными и граничными условиями

$$C_1(r, 0) = C_0, \quad C_2(r, 0) = 0, \quad C_1(R, t) = \gamma C_2(R, t)$$

$$D_m \frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=R} = D_b \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=R},$$

где D_m и D_b – коэффициенты диффузии радикалов в воде и частице соответственно; γ – коэффициент распределения радикалов между мономерной и водной фазами; C_1 и C_2 – концентрация радикалов в частице и в воде. При $\gamma \gg 1$ из решения системы (5) получено

$$t_b \cong \frac{R^2}{3D_b} \gamma$$

Значения характерных времен для капли, мицеллы и ПМЧ приведены в табл. 2. При расчетах принято для стирола $k_p=100-200$ л/моль·с; $k_o=10^7$ л/моль·с; $[M]=10$ моль/л для мицелл и капель и $[M]=5$ моль/л для ПМЧ; $D_m=10^{-7}$ см²/с; $D_b=10^{-5}$ см²/с; диаметр мицелл 100 Å, диаметр ПМЧ 500 Å, капель 10 мкм. Для коэффициента распределения радикалов принято, исходя из растворимости инициаторов в воде, $\gamma=10^2-10^3$.

Как следует из табл. 2, выходом радикалов из капель мономера и ПМЧ можно пренебречь. Вероятность выхода радикала из мицеллы в воду также мала, однако из-за высокой концентрации мицелл в системе общее количество вышедших из мицелл радикалов может оказаться сравнимым с количеством радикалов, образовавшихся при распаде инициатора в воде. Доля радикалов, вышедших из мицелл, увеличивается с повышением растворимости инициатора в воде (уменьшением γ). Из табл. 2 следует также, что из-за быстрой реакции обрыва цепи радикалы, образовавшиеся при распаде инициатора в ПМЧ, не успеют ни выйти в воду, ни образовать полимерную молекулу со сколько-нибудь значительной ММ, следовательно, их вклад в инициирование полимеризации практически равен нулю. Инициирование распавшимися в частице радикалами будет играть роль, лишь если диаметр ПМЧ будет не меньше $(k_o/\rho_m)^{1/3} \geq 1000$ Å. Таким образом, скорость ЭП, инициированной маслорастворимым инициатором, будет складываться из скорости полимеризации в каплях, протекающей по гомогенному механизму, и скорости собственно ЭП, протекающей в ПМЧ и инициируемой радикалами, образующимися при распаде инициатора, растворенного в воде, а также, возможно, при распаде инициатора в мицеллах при условии выхода одного из радикалов в воду.

Проведем расчет концентрации ПМЧ N , образующихся в системе при использовании маслорастворимого инициатора. Будем считать, что частицы образуются только из мицелл эмульгатора (это справедливо при использовании такого эмульгатора, как Е-30, практически не образующего микроэмulsion при введении его в водную фазу). На стадии формирования частиц, когда их размер мал, справедливо приближение быстрого обрыва; при этом частицы будут содержать не более одного радикала. Пусть $f_i(v, t)$ — концентрация ПМЧ объема v с i радикалами ($i=0,1$). Система уравнений, описывающая образование и рост частиц, имеет вид

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = j(v)(f_1 - f_0) \quad (6)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = j(v)(f_0 - f_1) - \theta \frac{\partial f_1}{\partial v} + [j(v_0)(1-p) + 2p(1-p)\rho_m v_0] \mu \delta(v - v_0) \quad (7)$$

Здесь $j(v)$ — диффузионный поток радикалов из воды в частицу; θ — скорость роста объема ПМЧ, определяемая из условия равновесного набухания полимера в мономере; $\theta = \frac{d_m}{d_n} \frac{k_p \Phi_m}{1 - \Phi_m}$ [2]; d_m и d_n — плотности мономера и полимера соответственно; Φ_m — объемная доля мономера в ПМЧ; μ — концентрация мицелл; v_0 — их объем; $\delta(v - v_0)$ — δ -функция Дирака. Система (6)–(7) отличается от системы уравнений для ЭП с водорастворимым инициатором [11] тем, что образование ПМЧ из мицелл определяется не только попаданием радикалов в мицеллы из водной фазы (первое

Таблица 2
Характерные времена t_p , t_o , t_b для мицеллы, ПМЧ и капли эмульсии *

Частица	t_p , с	t_o , с	t_b , с
Мицелла ПМЧ	$5 \cdot (10^{-4}-10^{-3})$ 10^{-3}	10^{-5} 10^{-3}	$10^{-5}-10^{-4}$ $2,5 \cdot (10^{-4}-10^{-3})$
Капля эмульсии	$5 \cdot (10^{-4}-10^{-3})$	$\sqrt{\rho_m k_o} = 1$	$0,1-1$

* Диаметры мицеллы, ПМЧ и капли соответственно 0,01; 0,05 и 10 мкм.

слагаемое в квадратной скобке уравнения (7)), но и распадом инициатора непосредственно в мицелле с последующим выходом одного из радикалов в водную фазу (второе слагаемое). Поток радикалов на частицу j зависит от концентрации радикалов в воде C_2 и для различных граничных условий на поверхности ПМЧ может меняться от $j = \lambda_1 C_2 v^{1/3}$ до $\lambda_2 C_2 v^{1/3}$ [12] (λ_1 и λ_2 – константы). Концентрация радикалов C_2 определяется из квазистационарного уравнения

$$\frac{dC_2}{dt} = \rho_b + [p^2 + 2p(1-p)]\rho_m v_0 \mu - j(v_0) \mu (1-p) - \int j(v) (f_0 + f_1) dv = 0 \quad (8)$$

Здесь ρ_b – скорость распада инициатора в воде, равная ρ_m/γ ; второе слагаемое описывает выход радикалов из мицелл; два последних – поглощение радикалов мицеллами и ПМЧ. Для определения концентрации мицелл в системе μ примем традиционное предположение о том, что суммарная площадь, занимаемая эмульгатором на поверхности мицелл и ПМЧ, постоянна, пока в системе присутствуют мицеллы, т. е.

$$\mu_0 v_0^{1/3} = \mu v_0^{1/3} + \int (f_0 + f_1) v^{1/3} dv, \quad (9)$$

где μ_0 – начальная концентрация мицелл.

Для решения системы уравнений (6)–(9) введем безразмерные параметры и переменные

$$\begin{aligned} \xi &= \mu/\mu_0 = 1 - K_{1/3} & \alpha &= \gamma \mu_0 v_0 \\ F_i &= f_i v_0 / \mu_0 & K_n &= \int_1^\infty (F_0 + F_1) y^n dy \\ y &= v/v_0 & \kappa &= \frac{\theta}{\rho v_0^2} \gg 1 \\ \tau &= 2\rho_m v_0 t \end{aligned}$$

Примем $j \propto v^{1/3}$ (как показано в работах [2, 11], вид зависимости j от размера ПМЧ слабо влияет на N в системах с водорастворимым инициатором). В новых обозначениях система (6), (7) примет вид

$$\frac{\partial F_0}{\partial \tau} = y^{1/3} \frac{\alpha + p(2-p)\xi}{\xi(1-p) + K_{1/3}} (F_1 - F_0) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial \tau} + \kappa \frac{\partial F_1}{\partial y} &= y^{1/3} \frac{\alpha + p(2-p)\xi}{\xi(1-p) + K_{1/3}} (F_0 - F_1) + \\ &+ \xi(1-p) \left[\frac{\alpha + p(2-p)\xi}{\xi(1-p) + K_{1/3}} + 2p \right] \delta(y-1) \end{aligned} \quad (11)$$

Решение уравнений (10), (11) при произвольных значениях κ и α можно получить только численно. Рассмотрим предельные случаи. Если $\alpha^{-1}p(2-p) \ll 1$, т. е. доля радикалов, вышедших из мицелл в воду, мала по сравнению с долей радикалов, образовавшихся при распаде растворенного в воде инициатора, процесс полностью идентичен ЭП с использованием водорастворимого инициатора, концентрация которого равна $[I]_b = [I]_m/\gamma$. Тогда, как следует из выражения (1),

$$N \propto ([I]_m/\gamma)^{0.4} [S]^{0.6}$$

В другом предельном случае, когда основную часть радикалов в воде составляют радикалы, вышедшие из мицелл ($\alpha^{-1}p(2-p) \gg 1$), система (10), (11) будет содержать один безразмерный параметр κ , не зависящий от концентрации эмульгатора. Следовательно, в этом случае F_0 и F_1 не зависят от μ_0 , а полная концентрация ПМЧ $N = \mu_0 \int_1^\infty (F_0 + F_1) dy$

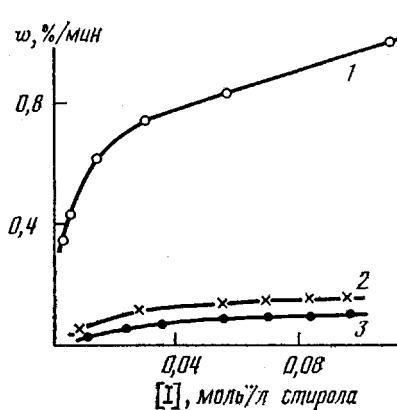


Рис. 3

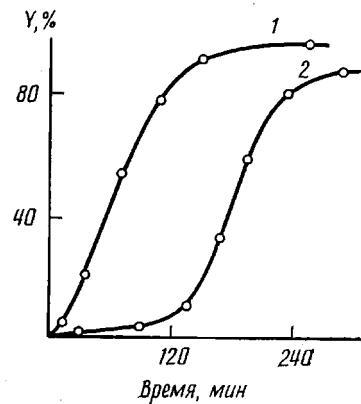


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости ЭП от концентрации ДАК (1), ПБ (2), ПЛ (3). Эмульгатор Е-30, $[S]=4$ г/100 мл, объемное соотношение стирол : раствор эмульгатора = 1 : 2

Рис. 4. Влияние водорастворимого ингибитора NaNO_2 на кинетику ЭП стирола, инициированной ДАК. $[I]=0,025$ моль/л стирола, 1 – без ингибитора, 2 – $[\text{NaNO}_2]=0,025$ моль/л стирола

будет прямо пропорциональна концентрации эмульгатора. Решение системы (10), (11) упрощается в случае большого значения параметра $\kappa/p(2-p) \gg 1$. Анализ системы, аналогичный проведенному в работе [11], показывает, что в этом случае до конца первой стадии частицы образуются с постоянной скоростью, длительность первой стадии τ_1 составит $\tau_1 = \left(\frac{p(2-p)}{\kappa}\right)^{0,4}$, а концентрация ПМЧ $N^\infty[I]^{0,4}$. Экспериментальные кривые $w-[I]$ (рис. 3) удовлетворительно описывают зависимостью $w \propto [I]^{0,4}$, однако эта зависимость не позволяет разделить вклад рассмотренных механизмов инициирования.

Для дополнительной проверки роли растворенного в воде инициатора в полимеризационную систему с ДАК вводили водорастворимый ингибитор – нитрит натрия. При этом полимеризация вначале шла со скоростью, близкой к скорости полимеризации в массе, и образовывался полимер низкой ММ, как при полимеризации в массе. После исчерпания ингибитора скорость возрастила до значения скорости ЭП без добавления ингибитора (рис. 4).

Таким образом, экспериментальные данные и проведенные расчеты позволяют утверждать, что при использовании маслорасторимых инициаторов с растворимостью в воде не ниже, чем у ДАК, основную роль в образовании ПМЧ играют радикалы, возникающие при распаде инициатора, растворенного в водной фазе. С понижением растворимости инициатора в воде возрастает вклад полимеризации в каплях в общую скорость полимеризации.

Полученные результаты показывают, что применение маслорасторимых инициаторов или смеси их с водорастворимыми позволит в широкой степени регулировать ММР получаемого полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith W. V., Ewart R. H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 6. P. 592.
2. Smith W. V., Ewart R. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 11. P. 3695.
3. Stockmayer W. H. // J. Polymer Sci. 1957. V. 24. № 2. P. 314.
4. Vanderhoff J. // J. Polymer Sci. 1958. V. 33. № 3. P. 487.
5. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. 280 с.
6. Ugelstad J., Hansen F. K. // Rubber Chem. and Technol. 1976. V. 49. № 3. P. 536.
7. Haward N. // J. Polymer Sci. 1949. V. 4. № 3. P. 273.
8. Al-Shabib W. A.-G., Dunn A. S. // Polymer. 1980. V. 21. № 3. P. 429.
9. Altog Y., Levy M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
10. Жаченков С. В., Литвиненко Г. И., Каминский В. А., Ильменев П. Е., Павлов А. В.,

- Гурьянчча В. В., Грицкова И. А., Праведников А. Н./Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1249.*
11. *Письмен Л. М., Кучанов С. И./Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1055.*
12. *Луховицкий В. И./Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 319.*
- Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
- Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова
- Поступила в редакцию
2.XI 1986

FEATURES OF EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE WHEN USING SLIGHTLY SOLUBLE INITIATORS

Il'menev P. Ye., Litvinenko Ye. I., Kaminskii V. A.,
Gritskova I. A.

S u m m a r y

Emulsion polymerization of styrene in the presence of slightly soluble initiators has been studied. The dependence between the rate of polymerization and solubility of an initiator in the aqueous phase was found. The mathematical model of process was derived and the concentration of the latex particles formed in this system was determined from this model. The main contribution of radicals arising as a result of decay of an initiator dissolved in water into particles formation was shown.