

УДК 541.64:547.538.141

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ СМЕСИ МАСЛО- И ВОДОРАСТВОРIMОГО ИНИЦИАТОРОВ

© 1993 г. В. Н. Павлюченко, Н. Н. Лесникова, Н. А. Бырдина, Г. А. Отрадина, А. П. Агапитов

Охтинское научно-производственное объединение "Пластполимер"
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

Поступила в редакцию 02.06.92 г.

При эмульсионной полимеризации стирола при смешанном инициировании пероксидом бензоила (ПБ) и персульфатом калия (ПК) скорость процесса и ММ полимера пропорциональны соответственно $[ПК]^{0.4} \cdot [ПБ]^0$ и $[ПБ]^{0.6} \cdot [ПК]^0$. Независимость скорости эмульсионной полимеризации от концентрации ПБ обусловлена отсутствием влияния маслорастворимого инициатора на процесс нуклеации частиц и на среднее число радикалов в частице ($\bar{n} \approx 0.5$). Независимость \bar{M}_n от концентрации ПК связывается с постоянной скоростью захвата радикалов из водной фазы отдельной частицей даже при изменяющейся концентрации ПК вследствие возможности бимолекулярного обрыва олигомерных радикалов в воде.

Эмульсионная полимеризация (ЭП) виниловых мономеров в присутствии маслорастворимых инициаторов имеет ряд особенностей, которые можно использовать в технологических процессах получения полимеров и их водных дисперсий. Применение маслорастворимых органических пероксидов и азосоединений позволяет синтезировать полимеры с относительно невысокой ММ [1], что создает предпосылки для проведения ЭП в отсутствие агентов передачи цепи, обычно снижающих скорость реакции за счет интенсификации выхода свободных радикалов из полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) [2]. Маслорастворимые инициаторы можно применять при получении монодисперсных латексов путем затравочной ЭП [3] в условиях, исключающих образование частиц за счет гомогенной нуклеации.

Однако практически реализовать эти полезные эффекты пока не удается вследствие низкой скорости ЭП в присутствии маслорастворимых инициаторов [3] и пониженной стабильности образующихся латексов [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей ЭП стирола в присутствии смеси масло- и водорастворимого инициаторов, демонстрирующие возможность преодоления перечисленных недостатков при сохранении преимуществ инициирования ЭП маслорастворимыми соединениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЭП стирола проводили в присутствии маслорастворимого инициатора – пероксида бензоила (ПБ) и водорастворимого – персульфата калия (ПК). Эмульсию мономер–вода при объемном соотношении 1 : 3 стабилизовали алкилсульфона-

том натрия Е-30 (2.0×10^{-2} моль/л)¹. Кинетику ЭП изучали дилатометрически при 75°C.

Молекулярные характеристики полимеров исследовали методом ГПХ на хроматографе 150-С фирмы "Миллипор–Уотерс" в толуоле при 30°C с использованием стирогелевых колонок 10⁵, 10⁴, 10³ и 500 Å.

Число концевых фрагментов ПБ в макромолекулах ПС определяли методом радиоактивных изотопов на радиометре РЖС-2М. Анализу подвергали образцы ПС, при синтезе которых использовался пероксид бензоила, меченный тритием. Среднечисленный диаметр латексных частиц определяли методом динамического светорассеяния на приборе "Autosizer" (ПС фирмы "Малверн", длина волны 633 нм, угол рассеяния 90°C, температура комнатная).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, введение даже небольших количеств ПК приводит к резкому увеличению скорости процесса, при этом одновременно повышается стабильность полимерной дисперсии. Если при использовании только ПБ образующийся латекс содержит до 15% коагулума, то при смешанном инициировании коагулум практически отсутствует.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости скорости ЭП стирола и ММ образующегося полимера от концентрации ПК при фиксированной концентрации ПБ и, наоборот, от концентрации ПБ при постоянной концентрации ПК. Видно, что скорость полимеризации и \bar{M}_n не зависят от концентрации ПБ и ПК соответственно. Порядок реакции по ПК

¹ Здесь и далее концентрации приведены в расчете на объем водной фазы.

Таблица 1. Влияние концентраций ПБ и ПК на кинетические параметры ЭП стирола и молекулярные характеристики полимера

$[ПК] \times 10^3$, моль/л	$[ПБ] \times 10^3$, моль/л	$R \times 10^4$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	r , нм	$N \times 10^{17}$, π^{-1}	\bar{n}^*	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	α
0	5.5	2.18	59	3.39	0.18	440	—
0.19	5.5	5.95	61	2.85	0.60	150	1.35
0.37	5.5	8.37	50	5.36	0.45	100	1.26
0.74	5.5	9.00	51	5.03	0.51	110	1.30
1.10	5.5	12.68	47	6.44	0.56	95	—
1.85	5.5	13.65	47	6.37	0.61	90	1.23
3.70	5.5	15.97	41	10.00	0.46	120	1.36
0.74	0	9.00	50	5.36	0.48	590	—
0.74	2.0	8.85	—	—	—	160	—
0.74	6.4	9.00	51	5.03	0.51	75	—
0.74	12.8	7.64	—	—	—	50	—

* Рассчитывали из соотношения $R = k_p[M]\bar{n}N/N_A$, где $[M]$ концентрация мономера в ПМЧ (4.5 моль/л).

равен 0.4; \bar{M}_n пропорциональна $[ПБ]^{-0.6}$. Определение количества концевых фрагментов ПБ α , приходящегося на одну молекулу ПС (табл. 1), показывает, что эта величина не зависит от соотношения концентраций водно- и маслорастворимого инициаторов.

Причину наблюдаемых закономерностей следует искать прежде всего в особенностях попарного образования радикалов внутри мицеллы или ПМЧ при использовании такого практически нерастворимого в воде инициатора, как ПБ. След-

ствием этого процесса является очень низкая эффективность инициирования маслорастворимыми соединениями [5, 6] из-за невозможности одновременного пребывания в мицелле более одного радикала и малой вероятности выхода гидрофобных радикалов в водную fazу. В результате радикалы, образовавшиеся при распаде ПБ, не могут конкурировать с радикалами ПК в инициировании процессов, приводящих к нуклеации частиц. На это указывает то, что число образующихся частиц N , как видно из табл. 1, зависит только от концентрации ПК. На стационарном этапе ЭП среднее число радикалов \bar{n} в ПМЧ близко к 0.5, что также предопределяет отсутствие зависимости скорости от концентрации ПБ.

Сложнее объяснить независимость ММ полимера и величины α от концентрации ПК. Самое простое объяснение заключается в предположении, что основным процессом, ответственным за ограничение роста цепи, является передача на ПБ. Об этом свидетельствуют относительно высокие значения константы скорости этой реакции при полимеризации стирола [7]. Однако расчет среднечисленной ММ полимера с учетом сделанного предположения и сопоставление полученных значений с экспериментальными данными (табл. 2) свидетельствуют о том, что реакция передачи цепи на ПБ не является единственным фактором, определяющим молекулярные характеристики полимера.

Следовательно, при расчетах \bar{M}_n необходимо принимать во внимание и другие реакции, такие как инициирование и обрыв цепи первичными радикалами. При этом объяснение экспериментальных результатов – отсутствие зависимости \bar{M}_n и величины α от концентрации ПК (рис. 1, табл. 1) возможно только при допущении постоянства условий протекания полимеризации в отдельно взятой частице, несмотря на изменяющую-

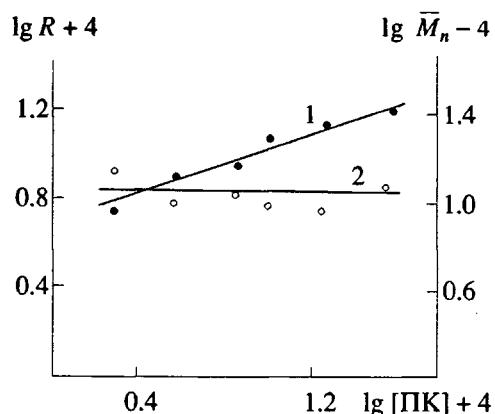


Рис. 1. Зависимости скорости ЭП стирола (1) и ММ образующегося полимера (2) от концентрации ПК при фиксированной концентрации ПБ 5.5×10^{-3} моль/л.

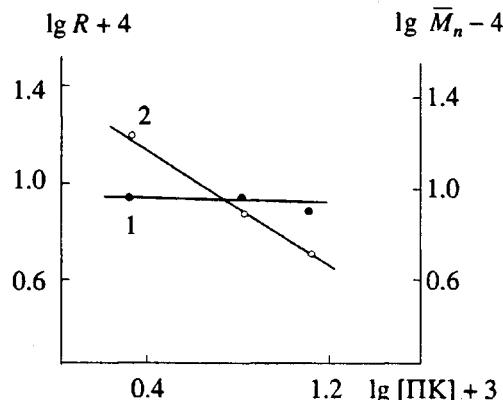


Рис. 2. Зависимости скорости ЭП стирола (1) и ММ образующегося полимера (2) от концентрации ПБ при фиксированной концентрации ПК 7.4×10^{-4} моль/л.

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные* значения среднечисленных молекулярных масс ПС

[ПБ] × 10 ³ , моль/л стирола	[ПК] × 10 ³ , моль/л стирола	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	
		расчет	эксперимент
6.0	2.2	780	160
16.5	2.2	285	110
19.2	2.2	244	75
38.4	2.2	122	50
38.4	0	122	55

* Рассчитано по уравнению $\frac{1}{\bar{M}_n} = \frac{C}{M_0} \times \frac{[ПБ]}{[M]}$, где C – константа передачи цепи на ПБ (0.1), M_0 – молекулярная масса стирола.

Таблица 3. Влияние концентрации ПК на соотношение* скорости бимолекулярного обрыва радикалов в водной фазе к скорости захвата радикалов частицами

[ПК] × 10 ³ , моль/л	$\rho \times 10^8$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	Γ
0.19	1.69	13.2
0.37	3.31	25.8
0.74	6.62	51.6
1.10	9.83	76.8
1.85	16.5	128.7
3.70	33.1	258.2

* Рассчитано по уравнению $\Gamma = \frac{4k_t z^2 \rho}{k_p^2 [M]_w^2}$, где $k_t = 7 \times 10^7$ л моль⁻¹ с⁻¹ – константа скорости обрыва цепи; $z = 3$ – критическая степень полимеризации, при которой захват олигомерного радикала частицей более вероятен, чем продолжение его роста в водной фазе; $[M]_w = 4 \times 10^{-3}$ моль/л – концентрация мономера в воде [8]; $\rho = 2 k_d$ [ПК] – скорость иницирования, $k_d = 4.5 \times 10^{-5}$ с⁻¹ [10]. [ПК] = 5.5×10^{-3} моль/л.

юся скорость генерирования свободных радикалов в водной фазе.

Необходимые экспериментальные доказательства приведенного положения отсутствуют. Тем не менее некоторые данные позволяют его аргументировать. Во-первых, при повышении концентрации инициатора в водной фазе происходит рост общего числа частиц (табл. 1), что увеличивает частоту попадания радикалов в каждую ПМЧ отнюдь не пропорционально росту концентрации ПК. Если принять, что все радикалы, образующиеся при распаде ПК, захватываются частицами, то повышение концентрации ПК в 20 раз приводит к увеличению частоты попадания свободных радикалов в отдельную ПМЧ только в

5.5 раз. Во-вторых, допущение о захвате всех радикалов частицами, как показано в ряде работ [8, 9], неправомерно. По мере увеличения концентрации водорастворимого инициатора повышается скорость бимолекулярного обрыва олигомерных радикалов в водной фазе, что резко снижает вероятность их захвата частицами. Особенно сильно это явление выражено при ЭП таких малорастворимых в воде мономеров, как стирол [8].

Используя подход, предложенный Нэппером с сотр. [8], можно оценить изменение соотношения скорости бимолекулярного обрыва радикалов в водной фазе к скорости захвата радикалов частицами. Как видно из табл. 3, в диапазоне выбранных концентраций ПК это соотношение изменяется почти в 20 раз, т.е. имеет место пропорциональное его увеличение при повышении концентрации водорастворимого инициатора.

В работе [10] вычислена эффективность захвата радикалов частицами при затравочной ЭП стирола, инициируемой ПК. Показано, что вследствие бимолекулярного обрыва радикалов в водной фазе увеличение скорости инициирования в 12 раз приводит к повышению скорости захвата радикалов частицами всего в 3 раза. Если эти данные перенести на нашу систему, в которой с ростом концентрации ПК увеличивается число ПМЧ, то оказывается, что скорость захвата радикалов в расчете на одну частицу практически не изменяется. Следовательно, можно полагать, что при смешанном инициировании в достаточно широком диапазоне концентрации инициаторов ММ образующегося полимера не зависит от концентрации ПК благодаря факторам, обеспечивающим постоянство скорости захвата радикалов из водной фазы отдельно взятой частицей. В таких условиях \bar{M}_n полимера определяется только частотой актов распада молекул ПБ внутри ПМЧ, легко регулируемой изменением концентрации маслорастворимого инициатора.

Таким образом, смешанное инициирование позволяет независимым образом регулировать скорость процесса ЭП и молекулярные характеристики полимера. Скорость ЭП регулируется концентрацией водорастворимого инициатора при отсутствии какого-либо влияния концентрации маслорастворимого пероксида на кинетику процесса. В то же время ММ полимера определяется исключительно концентрацией маслорастворимого инициатора, причем требуемые молекулярные характеристики могут быть получены при желаемой скорости ЭП, задаваемой концентрацией водорастворимого инициатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хомиковский П.М. // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 9. С. 1025.
- Whang B.C.Y., Lichten G., Gilbert R.G., Napper D.H. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. N. 11. P. 711.

3. *Sudol E.D., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1986. V. 24. N. 12. P. 3515.
4. *Nomura M., Yamada A., Fujita S., Sugimoto A., Ikoma J., Fujita K.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1991. V. 29. N. 7. P. 987.
5. *Al-Shahib A., Dunn A.S.* / *Polymer.* 1980. V. 21. N. 4. P. 429.
6. *Павлюченко В.Н., Иванчев С.С., Бырдина Н.А., Рожкова Д.А., Крин И.М., Вылегжанина К.А.* // *Докл. АН СССР.* 1987. Т. 296. № 2. С. 392.
7. *Polymer Handbook* / Ed. by *Brandrup J., Immergut E.H., Dowel W. Mc.* New York; London; Sydney; Toronto, 1975. P. II-65.
8. *Hawke B.S., Napper D.H., Gilbert R.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1981. V. 19. N. 12. P. 3173.
9. *Ballard M.J., Napper D.H., Gilbert R.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1984. V. 22. N. 11. P. 3225.
10. *Kolthoff I.M., Miller I.K.*, / *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. N. 7. P. 3065.
11. *Hawke B. S., Napper D. H., Gilbert R.G.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.* 1980. V. 76. N. 6. P. 1323.

Emulsion Polymerization of Styrene in the Presence of a Mixture of Oil- and Water-Soluble Initiators

V. N. Pavlyuchenko, N. N. Lesnikova, N. A. Byrdina, G. A. Otradina, and A. P. Agapitov

Plastpolimer Okhta Research and Production Association, Polyustrovskii Pr. 32, 195108 St. Petersburg, Russia

Abstract – The rate of emulsion polymerization of styrene initiated with a combination of benzoyl peroxide and potassium persulfate and the molecular weight of the polymer are proportional to $C^{0.4} \cdot C^0$ and $C^{-0.6} \cdot C^0$, respectively. The polymerization rate does not depend on benzoyl peroxide concentration because the poorly soluble initiator has no effect on the particle nucleation process and on the average number of radicals per particle ($\bar{n} \approx 0.5$). \bar{M}_n does not depend on potassium persulfate concentration, which is attributable to the constant rate of radical entry from the water phase to the individual particle regardless potassium persulfate level fluctuations, because aqueous environment favors the bimolecular termination of oligomeric radicals.