

УДК 541(64+15):547.538.141

## РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИЯХ<sup>1</sup>

© 1999 г. В. И. Луховицкий, А. И. Карпо, В. В. Поликарпов, В. Р. Дуфлот,  
Ю. Н. Корнеев, **А. Л. Изюмников**

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”. Обнинский филиал  
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 18.05.98 г.

Принята в печать 26.08.98 г.

Исследовано влияние скорости инициирования на кинетику полимеризации и ММ образующегося полимера при радиационной полимеризации стирола в высоко-концентрированных (гелеобразных) эмульсиях. Установлено, что скорость инициирования (интенсивность облучения) во всех случаях не влияет на скорость полимеризации, число латексных частиц и продолжительность первой стадии. Величина ММ полистирола обратно пропорциональна интенсивности облучения, а ММР соответствует распределению Флори.

Кинетика эмульсионной полимеризации в значительной мере определяется механизмом формирования латексных частиц. Наиболее изучена эмульсионная полимеризация, в которой основная масса мономера в начале процесса находится в виде крупных капель, а латексные частицы возникают при инициировании полимеризации в мицеллах (гетерогенная нуклеация) или вследствие полимеризации растворенного в водной фазе мономера и выделения из водного раствора олигомерных молекул с образованием зародышей латексных частиц (гомогенная нуклеация). При этом мономер в крупных каплях служит резервуаром, подпитывающим полимеризацию в латексных частицах, масса которых возрастает в процессе полимеризации.

В значительно меньшей степени изучены варианты эмульсионной полимеризации, в которых мономер в начале процесса находится в виде достаточно мелких капель, превращающихся в латексные частицы при попадании (возникновении) в них свободных радикалов (мини- и микроэмульсионная полимеризация). Масса латексных частиц в ходе полимеризации остается неизменной. Во всех вариантах объемная концентрация моно-

мера не превышает 60% (обычно она составляет 20–40%).

В работах Ruckenstein с сотрудниками [1–3] описан новый вариант эмульсионной полимеризации – полимеризации в высоко-концентрированных (или гелеобразных) эмульсиях (ВКЭ). Объемная доля дисперсной фазы в таких эмульсиях превышает коэффициент максимальной упаковки шаров (более 0.74), который достигает 0.99.

В работе [4] приведены результаты кинетических исследований полимеризации стирола в ВКЭ, инициированной  $\gamma$ -излучением. Кинетику исследовали калориметрическим способом. Было установлено, что скорость полимеризации по мере превращения мономера достигает максимума при конверсии мономера 3–12% (стадия I), после чего снижается с конверсией (стадия II). Стадия I отнесена к периоду образования латексных частиц, на стадии II происходит исчерпание мономера в латексных частицах. Было также установлено, что значительная часть мономера (до 60%) при полимеризации в изученных интервалах конверсии (до 40–50%) практически не принимает участия в реакции, предположительно находясь в виде крупных (сравнительно с латексной частицей) капель. Из-за высокой вязкости системы в ВКЭ конвективная диффузия практически отсутствует, вследствие чего диффузия стирола из крупных частиц в латексные частицы незначительна.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант NRF000), а также Международного научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований (грант NRF300).

Была предложена математическая модель, удовлетворительно описывающая кинетику полимеризации стирола в ВКЭ. Основные положения модели следующие.

1. ВКЭ стирола можно рассматривать как систему, состоящую из ячеек, заполненных мономером, разделенных тонкими прослойками водной фазы. Размер ячеек близок к размерам латексных частиц в "обычной" эмульсионной полимеризации (100–200 нм).

2. При попадании свободного радикала в ячейку в ней начинается полимеризация, и она превращается в латексную частицу с растущим макрорадикалом ("живую" частицу).

3. При попадании свободного радикала в "живую" частицу происходит практически мгновенная рекомбинация свободных радикалов из-за незначительного объема частицы. Полимеризация в частице прекращается. Средняя концентрация свободных радикалов в "живой" частице составляет 0.5 (рад/число латексных частиц).

4. Размеры латексных частиц в процессе полимеризации изменяются незначительно, только вследствие уменьшения их объема по мере полимеризации. Таким образом, число латексных частиц и соответственно скорость полимеризации не зависят от скорости инициирования и задаются только составом ВКЭ и, возможно, условиями ее приготовления. В этом смысле полимеризация в ВКЭ аналогична полимеризации в микро- и мини-эмульсиях.

5. Часть мономера находится в виде достаточного количества крупных капель и реально не принимает участия в полимеризации. Доля "полимеризуемого" мономера  $\lambda$ , по-видимому, задается составом ВКЭ и условиями ее приготовления. В связи с этим имеет смысл относить экспериментально наблюдаемые скорость полимеризации  $w$  и величину конверсии  $x$  к "полимеризуемому" мономеру (к мономеру, находящемуся в "зоне полимеризации") –  $\bar{w}$  и  $\bar{x}$ .

На основании этих положений были предложены уравнения, описывающие кинетику полимеризации на обеих стадиях в "зоне" полимеризации.

#### Для стадии I

$$\bar{w} = \frac{d\bar{x}}{dt} = a(1 - \bar{x})(1 - e^{-bt}), \quad (1)$$

где  $\bar{x}$  – степень конверсии (доли единицы),  $t$  – время (с);

$$a = 0.5 \bar{N} k_p [m_0] \frac{M}{N_A} \quad (2)$$

Здесь  $\bar{N}$  – число латексных частиц на 1 г стирола в зоне полимеризации;  $N_A$  – число Авогадро;  $k_p$  – константа скорости роста (л/моль с);  $a$  – скорость полимеризации на стадии II, экстраполированная к нулевому значению времени;  $[m_0]$  – мольная концентрация мономера;  $M$  – ММ мономера; частота входа радикалов в латексные частицы

$$b = \frac{2 \bar{V}_i}{\bar{N}}, \quad (3)$$

где  $\bar{V}_i$  – скорость инициирования полимеризации (рад/г стирол с); продолжительность стадии I

$$t_{kp} = \frac{1}{b} \ln \left[ 1 + 0.5 \left( \frac{b}{a} + \sqrt{\frac{4b}{a} + \frac{b^2}{a^2}} \right) \right] \quad (4)$$

#### Для стадии II

$$\bar{w} = \frac{d\bar{x}}{dt} = a(1 - \bar{x}) \quad (5)$$

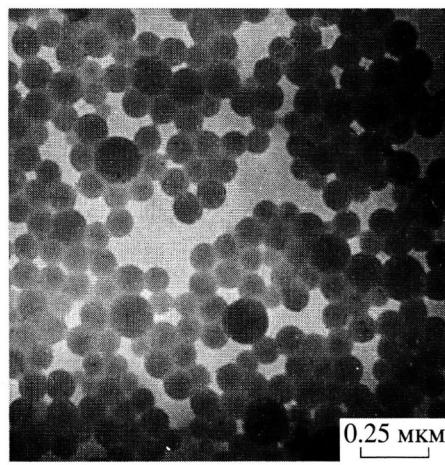
В работе [4] представлены результаты кинетических исследований полимеризации в ВКЭ в присутствии эмульгаторов Е-30 (алкилсульфонаты натрия  $C_{15}-C_{18}$ ) и лаурата калия. Было показано, что уравнения (1) и (5) удовлетворительно описывают кинетику полимеризации.

В настоящей статье приводятся результаты исследования полимеризации стирола в ВКЭ при варьировании в широких пределах скорости инициирования. Наряду с исследованиями кинетики калориметрическим методом использовали методы электронной микроскопии для определения размеров латексных частиц и методы гель-хроматографии и вискозиметрии для определения ММ и ММР получаемого ПС.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол (сорт высший) переконденсировали при пониженном давлении и для полимеризации использовали среднюю фракцию. Лаурат калия, эмульгатор Е-30 готовили как в работе [4]. Лаурилсульфат натрия трижды перекристаллизовывали из спирта и спирто-водного раствора.

Размеры латексных частиц определяли на просвечивающем электронном микроскопе



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическая фотография латексных частиц ПС (табл. 1, опыт 3).

УЭМВ-100К при ускоряющем напряжении 75 кэВ. Анализируемую пробу латекса наносили на коллоидную пленку. Образец для измерения готовили по методике [5]. Для расчета среднечисленного объема частиц использовали выборку из 150 частиц. Определяли среднечисленный  $D_n$  и средне-

массовый  $D_w$  диаметры частиц

$$D_n = \left( \frac{\sum_{i=1}^{\infty} D_i^3 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \right)^{1/3} \quad (6)$$

$$D_w = \left( \frac{\sum_{i=1}^{\infty} D_i^6 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} D_i^3 n_i} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

где  $n_i$  – доля частиц с диаметром  $D_i$ .

По значениям  $D_n$  рассчитывали среднечисленный объем латексных частиц

$$q_n = \frac{1}{6} \pi D_n^3 \quad (8)$$

На рис. 1 приведена электронно-микроскопическая фотография латексных частиц опыта 3 (табл. 1). Видно, что частицы имеют довольно узкое распределение по размерам. Отношение  $D_w : D_n = 1.2$ . Следует отметить, что поскольку при вакуумировании стирол полностью удалялся, фактически определяли размер частиц ПС.

**Таблица 1.** Качественные параметры полимеризации стирола в ВКЭ при 20°C

Опыт, №	$V_{\text{стирол}} : V_{\text{H}_2\text{O}}$	Эмульгатор		$I, \text{Гр/с}$	$\lambda$	$t_{\text{кр}}, \text{мин}$	$\frac{M_w}{M_n}$	Диаметр латексных частиц, нм	$a \times 10^5, \frac{\Gamma_{\text{стирол}}}{\Gamma_{\text{стирол}} \cdot \text{с}}$	$b \times 10^3, \frac{\text{с}^{-1}}{\Gamma_{\text{стирол}} \cdot \text{с}}$	$t_{\text{кр}}, \text{мин}$	$\bar{N} \times 10^{15}, \text{число}/\Gamma_{\text{стирол}}$	$k_p, \text{л}/\text{моль с}$
		тип	концентрация, мас. %										
1	10 : 1	Лаурил-сульфат натрия	15	0.50	0.44	48	–	–	5.2	1.2	48	0.8*	–
2	10 : 1	То же	15	0.31	0.49	66	2.41	104	4.9	–	66	1.0	67
3	10 : 1	»	15	0.15	0.43	75	1.84	125	5.1	1.0	69	0.8	79
4	10 : 1	»	15	0.14	0.33	66	1.93	100	6.5	0.8	70	1.0	82
5	10 : 1	»	15	0.12	0.24	90	2.41	105	7.4	1.0	61	1.1	89
6	5 : 1	E-30	20	0.50	0.67	33	–	115	9.0	1.7	34	1.1	123
7	10 : 1	»	20	0.50	0.28	60	–	–	6.7	0.9	67	1.0*	–
8	5 : 1	»	20	0.10	0.92	66	–	97	3.8	1.9	65	0.7	58
9	10 : 1	»	20	0.50	0.48	30	–	117	7.1	1.2	37	0.9	115
10	10 : 1	Лаурил-сульфат натрия	15	0.50	0.61	33	–	96	4.8	2.7	28	1.1	63
11	10 : 1	E-30	20	0.50	0.25	30	–	118	10.7	1.5	35	1.0	125

\* Получено из среднего значения  $k_p^{\text{ср}} = 88.8 \text{ л}/\text{моль с}$ .

Среднечисленное число латексных частиц на 1 г стирола в "зоне полимеризации" рассчитывали по уравнению

$$\bar{N} = \frac{\bar{x}\rho^{-1}}{q_n}, \quad (9)$$

где  $\rho$  – плотность ПС. Различные средние ММ и ММР образцов ПС определяли методом ГПХ на приборе фирмы "Waters" с рефрактометрическим детектором М-410. Использовали набор из трех колонок "Ultrastyragel" с пористостью 102, 103 и 104 нм. Элюентом служил ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура  $-35^{\circ}\text{C}$ . Прибор калибровали с использованием узкодисперсных ПС-стандартов. Из полученных гель-хроматограмм общепринятым способом вычисляли значения  $M_n$  и  $M_w$ .

Характеристическую вязкость растворов ПС  $[\eta]$  определяли вискозиметрическим методом в толуоле [6].

На рис. 2 приведена зависимость  $\lg[\eta]$  ПС от  $\lg M_n$ , определенного хроматографически. Точки удовлетворительно ложатся на прямую. Зависимость, связывающая  $[\eta]$  и  $\lg M_n$ , описывается уравнением

$$[\eta] = 2.8 \times 10^{-5} M_n^{0.759} \quad (10)$$

Получали ВКЭ стирола и исследовали кинетику  $\gamma$ -инициируемой полимеризации калориметрическим способом, как в работе [4]. По кривым тепловыделения строили зависимость скорости полимеризации  $w$  от конверсии  $x$ . Полученные зависимости обрабатывали, как в работе [4], и находили значения  $\lambda$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $t_{kp}$ , причем

$$\lambda = 1 - y,$$

где  $y$  – доля "неполимеризуемого" стирола. Условия экспериментов приведены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние интенсивности облучения

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости скорости полимеризации  $w$  от степени конверсии  $x$  и зависимости  $\bar{w}$  от  $\bar{x}$  при использовании в качестве эмульгаторов лаурилсульфата натрия, Е-30 и лаурата калия. Как видно, кинетические кривые для ВКЭ с лаурилсульфатом натрия аналогичны кривым ВКЭ с Е-30 и лауратом калия. Как следует из выражения (1),

$$1 - \frac{\bar{w}}{a(1 - \bar{x})} = e^{-bt} \quad (11)$$

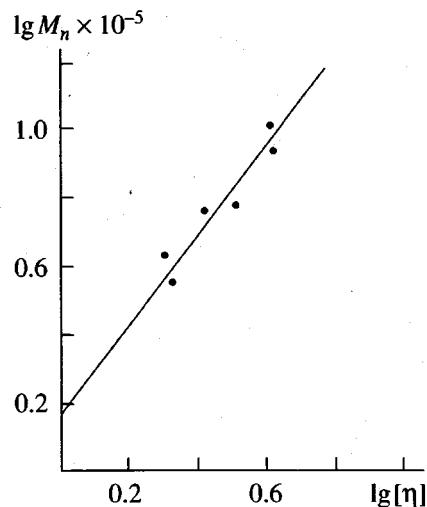


Рис. 2. Зависимость  $\lg[\eta]$  ПС, полученного при полимеризации в ВКЭ от  $\lg M_n$ .

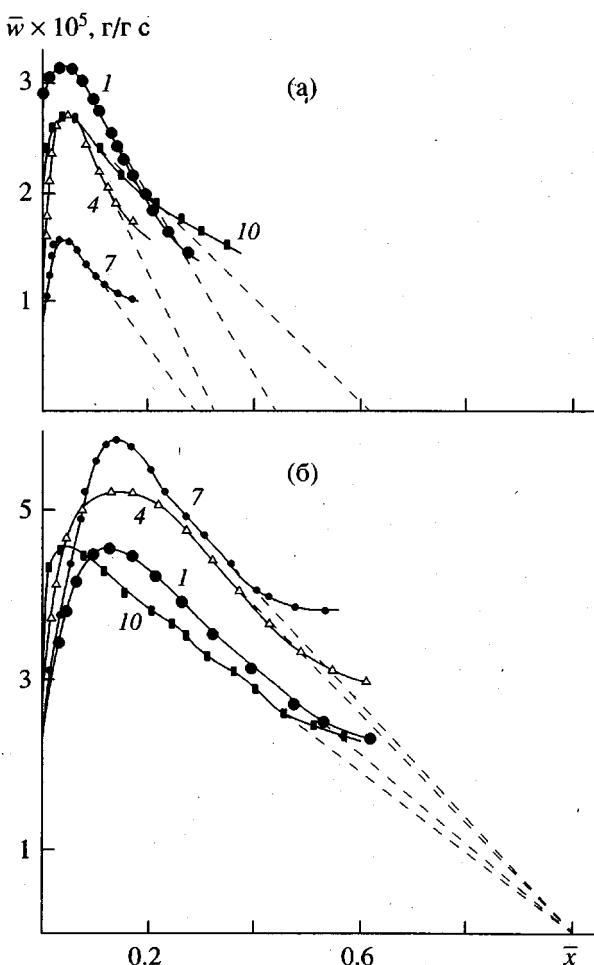


Рис. 3. Зависимость экспериментальной общей скорости полимеризации (а) и скорости реакции в "зоне полимеризации" (б) от степени конверсии стирола. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

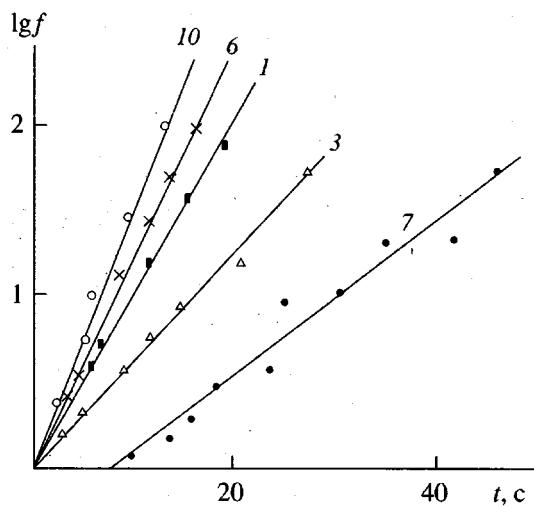


Рис. 4. Зависимость  $\lg f$  от  $t$ . Номера прямых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

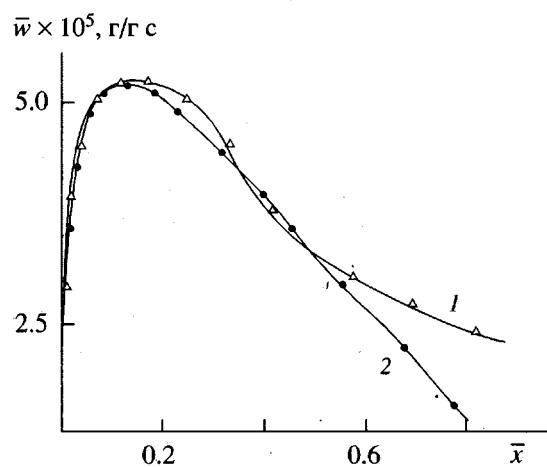


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации стирола в "зоне полимеризации" от степени конверсии в опыте 4 (табл. 1). 1 – экспериментальная кривая; 2 – расчетная.

Обозначив  $1 - \frac{\bar{w}}{a(1 - \bar{x})} = f$ , находим  $\ln f = -bt$ .

На рис. 4 приведены зависимости  $\ln f$  от  $t$ . В качестве эмульгатора в этих опытах использовали лаурилсульфат натрия. Как и в случае Е-30 и лаурата калия [4], эти зависимости близки к прямоугольным. По углу наклона прямых находили значения  $b$ .

Результаты экспериментов в ВКЭ в присутствии лаурилсульфата натрия, а также ряда экспериментов с использованием Е-30 и лаурата калия при разных мощностях дозы облучения приведены в табл. 1. Видно, что тип применявшихся

эмульгаторов и интенсивность облучения  $I$  не оказывают заметного влияния на величину  $a$ , размеры  $D_w$  и количество латексных частиц  $\bar{N}$ .

Стадия I ( $t_{kp}$ ) длится несколько дольше в случае лаурилсульфата натрия, при этом значения величины  $b$  несколько ниже, чем при использовании лаурата калия и Е-30, и не зависят от интенсивности облучения. То, что на величины  $\bar{N}$  и  $a$  не влияет интенсивность облучения, свидетельствует о том, что размер и число латексных частиц и соответственно скорость полимеризации на стадии II определяются в процессе приготовления ВКЭ и, возможно, процессами, происходящими на стадии I.

На рис. 5 в качестве примера приведены зависимости  $\bar{w}$  от  $\bar{x}$ , полученные в опыте 4, и рассчитанные по уравнениям (1) и (5) с использованием найденных значений  $a$  и  $b$ . Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных кривых, а также экспериментальных и расчетных значений  $t_{kp}$  (табл. 1) свидетельствует в пользу развитой в работе [4] модели полимеризации стирола в ВКЭ.

Из табл. 1 также следует, что величины  $k_p$ , полученные по уравнению (2) с использованием  $a$  и  $\bar{N}$  в отдельных экспериментах, достаточно близки, а средняя величина  $k_p = 88.8$  л/моль с, лежит в пределах значений, приведенных в литературе [7].

Можно было бы ожидать, что в соответствии с уравнением (3), величина  $b = \frac{2\bar{v}_n}{\bar{N}}$  будет прямо пропорциональна интенсивности облучения  $I$ , так как величина  $\bar{N}$  не зависит от  $I$ , а  $v_n$  пропорциональна  $I$ . Однако, как следует из табл. 1, величина  $b$  на стадии I также практически не зависит от интенсивности облучения  $I$  и, возможно, имеет другой физический смысл.

#### Определение скорости инициирования на стадии II полимеризации

Дополнительные сведения о скорости инициирования могут быть получены из данных о ММ и ММР полистирола.

Как видно из табл. 1 отношения  $M_w/M_n$  полученного ПС близко к двум, а ММР достаточно хорошо описывается распределением Флори. Такое распределение характерно для процессов полимеризации, в которых степень полимеризации макrorадикалов и образующихся полимерных молекул совпадают. В частности, это характерно

для эмульсионной полимеризации и полимеризации в ВКЭ по предложенной модели.

Отклонение  $M_w/M_n$  от двух в некоторых опытах связано, по-видимому, с уширением ММР вследствие изменения концентрации мономера в ходе полимеризации.

На рис. 6 показано типичное ММР образующегося ПС. Видно, что распределение унимодально. В работе [1] ММР было бимодальным. Авторы объясняют бимодальность полимеризацией стирола не только в латексных частицах, но и блочной полимеризацией в более крупных каплях мономера, образующихся из-за частичной коагуляции. В работе [1] иницирование полимеризации осуществлялось с помощью ДАК. Блочная полимеризация протекала со скоростью на ~1 порядок меньшей, чем в ВКЭ. В нашем случае полимеризацию инициировали  $\gamma$ -излучением. При этом скорость полимеризации в блоке более чем на 2 порядка ниже, чем в эмульсии [4]. Количество полимера, образующегося вследствие блочной полимеризации, пренебрежимо мало.

При расчете скорости инициирования на стадии II принимали, что полимеризация протекает только в латексных частицах, и величина ММ полимера определяется временем роста  $\tau$ , равным интервалу времени между попаданием в латексную частицу двух свободных радикалов

$$\tau = \frac{\bar{N}}{\bar{v}_u} \quad (12)$$

Соответственно

$$M_n = k_p[m]M\tau = k_p[m]M\frac{\bar{N}}{\bar{v}_u} \quad (13)$$

Концентрация мономера в латексной частице в процессе полимеризации меняется от  $[m_0]$  до  $[m_0](1 - \bar{x})$ . При расчете делали следующие допущения.

1. Концентрацию мономера в латексной частице принимали постоянной и равной среднегарифметическому значению между начальной и конечной концентрациями

$$[m] = \frac{[m_0] + [m_0](1 - \bar{x}_k)}{2} = [m_0]\left(1 - \frac{\bar{x}_k}{2}\right), \quad (14)$$

где  $\bar{x}_k$  – конечная величина конверсии в “зоне полимеризации”.

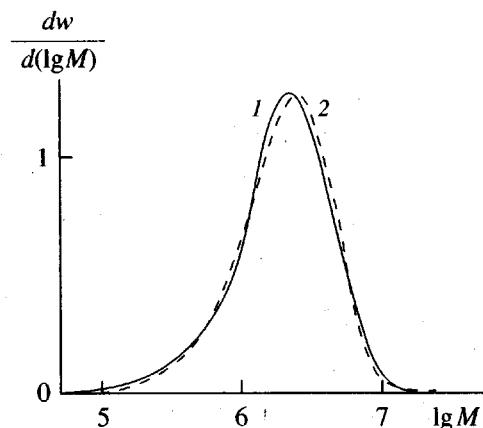


Рис. 6. Типичное ММР полистирола, полученного при полимеризации в ВКЭ: 1 – экспериментальная кривая, 2 – расчетная.

2. Мгновенные значения ММ и ММР при конверсии  $\bar{x}_k$  принимали равными экспериментально определяемым значениям ММ и ММР.

3. Ввиду сравнительно малой величины конверсии на стадии I ( $\bar{x} = 3-12\%$ ) при расчете  $\bar{v}_u$  пренебрегали возможными ошибками, связанными с различными условиями полимеризации на стадиях I и II.

Из уравнения (13) следует

$$\bar{v}_u = \bar{N}k_p[m_0]\left(1 - \frac{\bar{x}_k}{2}\right)M/M_n \quad (15)$$

В  $\gamma$ -инициируемой полимеризации ВКЭ основной вклад в инициирование вносят продукты радиолиза воды. Это связано с существенно более высоким радиационно-химическим выходом свободных радикалов при радиолизе воды по сравнению со стиролом ( $G_{H_2O} = 5$  рад/100 эВ;  $G_{стирол} = 0.2-0.4$  рад/100 эВ). Как и в “обычной” эмульсионной полимеризации, активные продукты радиолиза воды главным образом взаимодействуют с латексными частицами. Поэтому следует ожидать, что скорость инициирования в зоне полимеризации пропорциональна интенсивности облучения и обратно пропорциональна доле “зоны полимеризации”, поскольку “неполимеризуемый” мономер находится в виде сравнительно крупных капель, и захват такими каплями свободных радикалов незначителен, т.е. практически все активные радикалы радиолиза воды взаимодействуют

**Таблица 2.** Определение скорости инициирования во время полимеризации стирола в ВКЭ ( $v_{\text{стирол}} : v_{\text{H}_2\text{O}} = 10 : 1$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ )

Опыт, N*	Экспериментальные данные				Скорость инициирования		
	$M_n \times 10^{-5}$	$\lambda$	$b \times 10^3, \text{с}^{-1}$	$\bar{N} \times 10^{-15},$ число/ $\text{г}_{\text{стирол}}$	стадия I	стадия II	
					$\tilde{v}_{\text{и}(b)} \times 10^{-11},$ рад/ $\text{г}_{\text{стирол}} \text{с}$	$\bar{v}_{\text{и}(M_n)} \times 10^{-13},$ рад/ $\text{г}_{\text{стирол}} \text{с}$	$\tilde{v}_{\text{и}(M_n)} \times 10^{-12},$ рад/ $\text{г}_{\text{стирол}} \text{с}$
1	4.37	0.44	1.2	0.8	0.04	10.7	0.95
2	5.83	0.49	—	1.05	—	6.3	0.90
3	8.36	0.43	1.0	0.78	0.09	3.5	1.10
4	10.00	0.33	0.8	0.97	0.09	4.7	1.10
5	8.84	0.24	1.0	1.12	0.11	4.8	1.00
6	4.20	0.48	1.2	0.87	0.05	11.0	1.20
7	3.60**	0.61	2.7	1.07	0.19	8.2	1.10

\* Величины  $M_n$  определены вискозиметрически.

\*\* Средние значения  $\tilde{v}_{\text{и}(b)} = 0.1 \times 10^{13}$  и  $\tilde{v}_{\text{и}(M_n)} = 1.05 \times 10^{12}$  рад/ $\text{г}_{\text{стирол}} \text{с}$ .

со стиролом, находящимся в "зоне полимеризации". Поэтому можно ожидать, что  $\bar{v}_{\text{и}}$  описывается уравнением

$$\tilde{v}_{\text{и}} = \frac{\bar{v}_{\text{и}}}{I} \lambda, \quad (16)$$

где  $\tilde{v}_{\text{и}}$  – скорость инициирования, равная скорости инициирования при  $I = 0.01 \text{ Гр/с}$  и  $\lambda = 1$ .

В табл. 2 приведены значения  $\bar{v}_{\text{и}}$  и  $\tilde{v}_{\text{и}}$ , рассчитанные по уравнениям (15) и (16).

Величину  $k_p$  принимали равной 88.8 л/моль с, а среднее значение  $\bar{v}_{\text{и}} = 0.11 \times 10^{13}$  рад/ $\text{г}_{\text{стирол}} \text{с}$ . Эту величину сравним со скоростью образования радикалов в ВКЭ под действием  $\gamma$ -излучения. Скорость инициирования, обусловленная радиолизом воды при  $I = 0.01 \text{ Гр/с}$ , будет равна

$$\tilde{v}_{\text{и} H_2\text{O}} = 6.3 \times 10^{13} \frac{G_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}]}{100} \quad (17)$$

Здесь  $[\text{H}_2\text{O}]$  – количество воды на 1 г стирола. При объемном соотношении фаз в ВКЭ стирол : вода =  $10 : 1$   $[\text{H}_2\text{O}] = 0.11$ ,  $\tilde{v}_{\text{и} H_2\text{O}} = 0.03 \times 10^{13}$  рад/ $\text{г}_{\text{стирол}} \text{с}$ .

Помимо радикалов из водной фазы в латексных частицах возникают радикальные пары при радиолизе стирола. Эти радикалы практически не влияют на скорость полимеризации, посколь-

ку вероятность их выхода из латексной частицы весьма мала (0.02–0.03) [8], и они быстро гибнут вследствие рекомбинации в частице. Однако если в латексной частице в момент возникновения radicalной пары имелся макрорадикал, то один из образовавшихся радикалов может рекомбинировать с макрорадикалом, а второй – положить начало новому макрорадикалу. Если принять, что скорости рекомбинации радикалов с макрорадикалом и между собой равны, то вероятность рекомбинации с макрорадикалом составит 0.66. Таким образом, радикалы радиолиза стирола (и ПС) приведут к дополнительным актам обрыва макромолекулярной цепи, что эквивалентно увеличению скорости инициирования, рассчитанной по  $M_n$  полимера.

При  $I = 0.01 \text{ Гр/с}$

$$\begin{aligned} \tilde{v}_{\text{и} \text{стирол}} &= 6.3 \times 10^{13} \frac{G_{\text{стирол}} \times 0.66}{100} = \\ &= (0.008 - 0.017) \times 10^{13} \end{aligned} \quad (18)$$

Расчетная скорость инициирования при  $I = 0.01 \text{ Гр/с}$  и  $\lambda = 1$

$$\tilde{v}_{\text{расчет}} = \tilde{v}_{\text{и} H_2\text{O}} + \tilde{v}_{\text{и} \text{стирол}} = (0.043 - 0.052) \times 10^{13}$$

Таким образом, экспериментальная скорость инициирования  $\tilde{v}_{\text{и}}$  в 2–2.5 раза выше расчетной. Если же принять во внимание, что часть свободных

радикалов может гибнуть в водной фазе, то различие между расчетной и экспериментальной скоростями станет еще больше. Более высокие значения  $\tilde{v}_i$  не могут быть объяснены реакциями передачи цепи, поскольку в таком случае не было бы обратной пропорциональности между интенсивностью облучения и ММ полимера. Возможно, что в таких высокодисперсных системах, как ВКЭ, где толщина слоев водной фазы имеет размеры порядка 10 нм, радиационно-химический выход свободных радикалов при радиолизе воды существенно отличается от значений  $G_{H_2O}$ , определенных в блочных системах. Аналогичные превышения выхода радикалов отмечены, например, при радиолизе смесей  $NH_3-H_2O$  и описаны в работе [9].

#### *Определение скорости инициирования на стадии I полимеризации*

В табл. 2 приведены значения  $b = \frac{2\bar{v}_i}{\bar{N}}$  на стадии I и количество частиц  $\bar{N}$  в ВКЭ. В соответствии с предложенной в работе [4] моделью, величина  $\bar{N}$  задается степенью дисперсности ВКЭ, определяемой ее составом и, возможно, условиями получения. Скорость инициирования на стадии I

$$\tilde{v}_{i(b)} = b\bar{N}/2 \quad (19)$$

В табл. 2 приведены значения  $\tilde{v}_i$  и  $\tilde{v}_{i(M_n)}$ , рассчитанные по величине  $b$  и  $\bar{N}$ , а также значения при  $I = 0.04$  Гр/с,  $\lambda = 1$ . Из табл. 2 видно, что скорость инициирования на стадии I на 2 порядка ниже скорости инициирования на стадии II, рассчитанной по ММ полистирола. Такое различие не может быть объяснено наличием ингибирующих примесей в исходной ВКЭ. Присутствие в системе эффективного ингибитора привело бы к появлению индукционного периода и только. Продолжительность индукционного периода была бы при этом обратно пропорциональна интенсивности облучения, чего не наблюдалось. Слабый ингибитор, присутствующий в исходной системе, расходовался бы одновременно с зарождением латексных частиц и полимеризацией в них мономера. Время исчезновения слабого ингибитора и соответственно определяемая величина параметра  $b$  зависели бы от величины интенсивности облучения, а этого не отмечалось. Кроме того, маловероятно, чтобы время исчерпания слабого ингибитора во всех экспериментах совпадало бы с началом стадии II полимеризации, когда скорость реакции начинает снижаться. По-видимому, параметр  $b$  следует рассматривать как частоту образования латексной частицы из микрокапли, а не

частоту входа радикала в нее, поскольку на стадии I, возможно, имеют место и другие процессы, например, выход свободного радикала из микрокапли.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют в целом в пользу предложенной в работе [4] двустадийной модели полимеризации в ВКЭ, в основе которой лежит представление о постоянстве числа и массы латексных частиц, по крайней мере, на стадии II полимеризации, и средней концентрации радикалов в частице, равной 0.5. Так, варьирование скорости инициирования (интенсивности  $\gamma$ -облучения) заметно не влияет на кинетику полимеризации и число латексных частиц. Константы скорости роста цепи, рассчитанные по скорости полимеризации на стадии II и числу латексных частиц, в экспериментах с различными эмульгаторами и при варьировании интенсивности облучения достаточно близки и находятся в пределах значений  $k_p$ , приводимых в литературе. Степень полимеризации получаемого полимера обратно пропорциональна интенсивности облучения, а ММР удовлетворительно описывается уравнением Флори. Наконец, выражения (1)–(5), предложенные в работе [4], удовлетворительно описывают кинетику полимеризации. Вместе с тем продолжительность стадии I явно не зависит от  $\bar{v}_i$ , а величина скорости инициирования на стадии II, определенная по  $M_n$  и  $\bar{N}$ , на 2 порядка превышает значения  $\tilde{v}_{i(b)}$  на стадии I, рассчитанные по нарастанию скорости полимеризации. Эти обстоятельства не согласуются с представлениями о механизме полимеризации на стадии I и требуют дальнейших исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruckenstein E., Kim K.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. № 4. P. 907.
2. Ruckenstein E., Park J.S. // J. Polym. Sci. C. 1988. V. 26. № 12. P. 529.
3. Ruckenstein E., Kim K.J. // J. Polym. Sci. A. 1989. V. 27. № 13. P. 4375.
4. Луховицкий В.И., Карпо А.И., Поликарпов В.В., Дуфлот В.Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1941.
5. Techniques for Electron Microscopy / Ed. by Kay D. Oxford: Blackwell, 1961.

6. Рафиков С.Р. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
7. Houwink R., Staverman A.J. Chemie und Technologie der Kunststoffe, Leipzig: Acad. Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.D., 1962. B. I. S. 215.
8. Lukhovitskiy V.I. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. № 6. S. 384.
9. Пищежецкий С.Я., Котов А.Т., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1989. С. 480.

## Radiation-induced Polymerization of Styrene in Highly Concentrated Emulsions

V. I. Lukhovitskii, A. I. Karpo, V. V. Polikarpov, V. R. Duflot,  
Yu. N. Korneev, and **A. L. Uzyumnikov**

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation (Obninsk Branch),  
Obninsk, Kaluzhskaya oblast, 249020 Russia*

**Abstract**—For radiation-induced polymerization of styrene in highly concentrated (gel-like) emulsions, the effect of the initiation rate on the kinetics of polymerization and the molecular mass of the resulting polymer was studied. It was found that the rate of initiation (irradiation intensity) does not affect the rate of polymerization, the number of latex particles, and the duration of the first stage. The molecular mass of polystyrene varies in inverse proportion to the radiation intensity, and its molecular mass distribution corresponds to the Flory distribution.