

УДК 541.64:542.952

РОЛЬ РЕАКЦИЙ РЕИНИЦИИРОВАНИЯ В ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2004 г. Н. М. Больбит, В. Р. Дуфлот

Филиал Федерального государственного унитарного предприятия
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
249033 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 11.02.2003 г.
Принята в печать 28.08.2003 г.

Получены доказательства, что главным механизмом инициирования эмульсионной полимеризации мало растворимых в воде мономеров типа стирола в присутствии маслорастворимых инициаторов является двухактная реакция парного реинициирования. В соответствии с таким механизмом в латексной частице, содержащей макрорадикал, один из пары радикальных продуктов распада маслорастворимого инициатора рекомбинирует с макрорадикалом, другой инициирует рост новой цепи за счет присоединения к молекуле мономера. Разработан способ определения константы скорости захвата k_e и коэффициентов захвата μ радикалов из воды полимер-мономерными частицами. Найдено, что для стирола $k_e \approx (2 \times 10^5) - (4 \times 10^6)$ л/моль с, а $0 < \mu < 1$ в зависимости от скорости инициирования, типа и концентрации эмульгатора.

Инициирование эмульсионной полимеризации (ЭП), осуществляющее с помощью смеси масло- и водорастворимых инициаторов (бинарное инициирование), дает возможность сочетать приемлемые скорости полимеризации и относительно небольшие ММ образующегося полимера [1]. Сходные процессы имеют место в эмульсионной фотополимеризации (ФЭП) в присутствии маслорастворимого фотоинициатора, обладающего конечной растворимостью в воде [2]. В этой работе сочетанием кинетических и статистических методов были получены данные о соотношении парциальных вкладов элементарных реакций β в суммарную скорость обрыва растущих макрорадикалов в ПМЧ. Было доказано протекание и определен парциальный вклад реакции, которая была названа фотопередачей цепи на мономер. Ее механизм состоит в том, что в “живой” ПМЧ, содержащей макрорадикал, пара низкомолекулярных свободных радикалов, образовавшаяся в результате распада фотоинициатора, осуществляет реинициирование, при котором один из них рекомбинирует с макрорадикалом, другой рождает новую цепь за счет присоединения к молекуле мономера.

E-mail: duflot@mail.ru (Дуфлот Владимир Робертович).

Такая двухактная реакция с участием четырех частиц, очевидно, может происходить и в случае инициирования ЭП маслорастворимым инициатором. Поэтому имеет смысл называть ее реакцией парного реинициирования, в отличие от реакции ординарного реинициирования с участием двух частиц, привычно именуемой передачей цепи. В работе [2] было показано, что вклад парного реинициирования может составлять до 50–80% от суммарной скорости обрыва при инициировании ФЭП стирола светом ксеноновой лампы с интенсивностью $I \sim 10^{15}$ квант/с; в случае более мощного лазерного излучения $I \sim 10^{17}$ квант/с этот вклад достигает 100%.

По нашему мнению, именно представление о существенной роли реинициирования позволит решить вопрос об эффективности инициирования ЭП любым маслорастворимым фото- или термическим инициатором. В настоящее время нет ясности в вопросе о механизме данного процесса. Существуют две основные точки зрения на эту проблему, спорные и уязвимые для критики [3]. Первая требует выхода из ПМЧ в воду одного из пары органических радикалов, рождающей в результате распада молекулы маслорастворимого инициатора [4, 5], другая считает эффективной только ту его часть, которая растворена в воде [6],

[7]. Теоретические оценки, сделанные в работе [7], исключают возможность того, что участники пары органических радикалов, прежде чем прорекомбинируют друг с другом, успеют выйти из ПМЧ в воду или инициировать образование достаточно длинной цепочки, а заметный вклад маслорастворимых инициаторов возможен только в крупных частицах диаметром ~150 нм и более. Представление, отдающее предпочтение той небольшой доле органического инициатора, растворенной в воде, вступает в противоречие с экспериментальными фактами, согласно которым скорость процесса, размеры ПМЧ и ММ полимера, свойственные ЭП в присутствии маслорастворимых инициаторов, сопоставимы с теми, которые получаются при инициировании водорастворимыми инициаторами [6]. Приходится даже склоняться к предположению, что при очень низкой растворимости маслорастворимых инициаторов в воде возрастает роль полимеризации в каплях [7], отсутствующих в мини- и микроэмulsionях [5, 6].

Настоящая работа посвящена доказательству определяющей роли реакций ординарного и парного реинициирования в ЭП на примере ЭП стирола, инициированной путем фото- и термостимулированного распада маслорастворимых инициаторов в условиях, исключающих гомогенную нуклеацию. При определении парциального вклада реакции обрыва растущих цепей малыми радикалами из водной фазы пристальное внимание будет уделено также дискуссионной проблеме скорости и эффективности реакции их захвата латексными частицами.

Специфика задачи предопределяет привлечение широкого набора литературных экспериментальных данных, непременным атрибутом которых является наличие данных о среднечисленной ММ полимера, наряду с основными кинетическими показателями ЭП на стационарной стадии – скорости полимеризации и инициирования, числе ПМЧ. Основной массив данных превосходного качества в необходимом для анализа объеме мы почерпнули из работы [1], в которой изучали ЭП стирола в присутствии смесей водорастворимого персульфата калия (**КП**) и маслорастворимого пероксида бензоила (**БП**). ФЭП стирола в присутствии фотоинициатора “Irgacure-651” представлена нашими данными из недавней работы [2]. Были охвачены расчетной схемой полученные кине-

тические и молекулярные характеристики ЭП стирола, инициированной γ -излучением ^{60}Co , включая ММР полимера на разных стадиях конверсии. Концентрацию и размер ПМЧ определяли светорассеянием, причем в контрольных измерениях частицы “высушивали” от мономера [2]. Экспериментальная информация необходимого качества и объема, содержащаяся в старых работах [8–10], также с успехом была привлечена для доказательства рабочей гипотезы. В результате сформировался комплекс данных об ЭП стирола, полученных тремя способами: фото-, радиационно- и термического инициирования при 25–75°C в широком интервале изменения скоростей инициирования в водной фазе и в ПМЧ.

Во избежание осложнений, связанных с неравновесностью, кинетическая схема, с помощью которой были получены выражения для расчета, составлялась только для второй стадии ЭП. При этом принимались постоянными скорости инициирования в обеих фазах, скорости роста и обрыва растущих цепей, концентрация N ПМЧ (новые не рождаются) и число макрорадикалов в них, ММ полимера. В схеме фигурируют концентрации малых радикалов r_v и r_l в воде и в латексных частицах соответственно, а также концентрация макрорадикалов $R = \langle n \rangle N$, где $\langle n \rangle$ – среднее число радикалов в одной частице. Компоненты гибридного инициатора, включающего водорастворимый КП и маслорастворимый БП, генерируют радикалы в воде и ПМЧ со скоростями $v_{\text{КП}}$ и $v_{\text{БП}}$. Отсутствие специального индекса означает, что та или иная концентрация или скорость относится к 1 л воды. Наличие верхнего индекса “ m ” свидетельствует о том, что данный параметр относится к 1 л мономера. Очевидные соотношения связывают две эти группы величин: $v_{\text{КП(БП)}} = \epsilon v_{\text{КП(БП)}}^m$, $[\text{КП}] = \epsilon [\text{КП}]^m$, $[\text{БП}] = \epsilon [\text{БП}]^m$. Здесь $v_{\text{КП}} = 2k_{d\text{КП}} [\text{КП}]$, $v_{\text{БП}} = 2k_{d\text{БП}} [\text{БП}]$, где ϵ – объемное отношение воды : мономер, $k_{d\text{КП}}$ и $k_{d\text{БП}}$ – константы скорости распада соответствующих пероксидов. Аналогичные соотношения имеют место, разумеется, и для других кинетических характеристик, таких как скорость полимеризации и обрыва. В случае ФЭП роль компонентов бинарного инициатора играют части фотоинициатора, растворенные в воде и ПМЧ, а в радиационном варианте – соответствующие электронные плотности обеих фаз эмульсии.

Вначале рассмотрим вариант инициирования только в воде, когда $[БП] = 0$. При этом будем считать, что содержащиеся в воде радикальные соединения разного состава и генезиса – первичные фрагменты распада молекулы КП, они же, но претерпевшие акты адсорбции и десорбции в поверхностной зоне ПМЧ, олигомерные радикалы со степенью полимеризации меньше предельной и т.п. обладают усредненными константами бирадикального обрыва k_o и захвата латексными частицами k_e . В рассматриваемой модели доля радикалов, избежавших обрыва в воде, расходуется в реакциях “гашения” макрорадикалов в “живых” частицах и “оживления” мертвых. Существование в воде реакций генерации, бирадикального обрыва и захвата малых радикалов латексными частицами отражается в кинетическом уравнении

$$v_{\text{КП}} = k_o r_b^2 + k_e r_b N,$$

имеющем решение

$$r_b = 0.5(k_e N/k_o)[(1 + x^{-2})^{0.5} - 1],$$

в котором приняты обозначения $k_e = ax$, $a^2 = 4v_{\text{КП}}k_o/N^2$. В ПМЧ в стационарном приближении существует равновесие между скоростями захвата малых водных радикалов (вр) и участия их $\langle n \rangle$ -й доли в реакциях обрыва “живых” ПМЧ:

$$\langle n \rangle k_e r_b N = w_{\text{вр}} = k_o^* R r_n$$

Здесь k_o^* – константа скорости обрыва макрорадикалов в ПМЧ малыми радикалами, сорбированными из воды. Считается, что $k_o^*/k_o \sim 10^{-3}$ [2, 11]. По-другому,

$$w_{\text{вр}} = \langle n \rangle v_{\text{КП}} \mu$$

(μ – коэффициент эффективности захвата).

В свою очередь $w_{\text{вр}} = w_o - w_n$, где фигурируют полная w_o и частные скорости обрыва макрорадикалов водными радикалами $w_{\text{вр}}$ и за счет передачи цепи на мономер $w_n = R/\tau_{\text{пп}}$, включающая время единичного акта передачи цепи на мономер $\tau_{\text{пп}}$. Используя соотношение для среднечисленной степени полимеризации $P_n = w_p/w_o$ (w_p – стационарная скорость полимеризации), после неслож-

ных преобразований приходим к уравнению относительно x

$$[(1 + x^{-2})^{0.5} - 1]x^2 = \mu/2 = (w_p/2)\langle n \rangle P_n^* v_{\text{КП}},$$

в котором с помощью постоянной $C_{\text{пп}}$ учтена передача растущих цепей на мономер через множитель $1/P_n^* = 1/P_n - C_{\text{пп}}$. Это уравнение имеет корень $x_k = 0.5\mu(1 - \mu)^{-0.5}$. В него входят только определяемые из опыта величины, так что становится возможным вычислить константу скорости захвата $k_e = ax_k$, коэффициент эффективности захвата

$$\mu = k_e r_b N / v_{\text{КП}} = w_p / (\langle n \rangle P_n^* v_{\text{КП}}),$$

а также одну из скоростей обрыва макрорадикалов $w_{\text{вр}} = \langle n \rangle v_{\text{КП}} \mu$, причем $\mu = 1$ в отсутствие бирадикальной рекомбинации. Формула для расчета парциального вклада реакции обрыва макрорадикалов малыми радикалами, захваченными из воды, следующая:

$$\beta_{\text{вр}} = w_{\text{вр}}/w_o = \mu \langle n \rangle v_{\text{КП}} P_n / w_p = \mu \beta_{\text{вр}}^{(1)},$$

где $\beta_{\text{вр}}^{(1)} = \langle n \rangle v_{\text{КП}} P_n / w_p$.

Эти соотношения позволяют однозначно связать обе реакции обрыва

$$\beta_{\text{вр}} = \mu \beta_{\text{вр}}^{(1)} = P_n / P_n^* = 1 - C_{\text{пп}} P_n,$$

поскольку второе слагаемое в последнем соотношении в точности равняется парциальному вкладу передачи цепи на мономер в обрыв макрорадикалов

$$\beta_n = w_n / w_o = \tau_p P_n / \tau_{\text{пп}} = C_{\text{пп}} P_n$$

Таким образом, в отсутствие инициирования в ПМЧ ($[БП] = 0$) соблюдается равенство $\beta_{\text{вр}} + \beta_n = 1$, т.е. выражения для обоих парциальных вкладов верны.

Распад БП в ПМЧ со скоростью $v_{\text{БП}}$ приводит к появлению реакции парного реинициирования со скоростью

$$w_{\text{ре}} = bR/[1 + bR/v_{\text{БП}}^M],$$

в которой $b = k_o^*/\tau_p k_o = \kappa/\tau_p$ [2]. По сути отношение $\kappa = k_o^*/k_o = C_{pi}$ есть постоянная парного реинициирования наподобие константы передачи на мономер или другой компонент системы и отражает степень участия парного реинициирования в регулировании ММ полимера. Три сомножителя параметра b соответствуют тому обстоятельству, что в этой реакции реинициирования существуют несовместимые события: попарно независимые события рекомбинации радикального фрагмента БП с макрорадикалом с константой скорости k_o^* , и присоединения второго фрагмента БП к молекуле мономера с константой τ_p , а также взаимный обрыв радикальных фрагментов БП в жидкой микрообласти с константой k_o . Подставляя соотношение $R = w_p \tau_p$ в выражение для w_{pi} и учитывая, что $\beta_{pi} = w_{pi}/w_0$ и $P_n = w_p/w_0$, получим формулу

$$\beta_{pi} = \kappa P_n / (1 + \kappa w_p / v_{BP}^M),$$

содержащую только измеряемые величины. В случае ФЭП в числитель выражения для β_{pi} следует вставить множитель ξ , равный отношению объемов зон инициирования и роста [2]. Введя понятие эффективности инициирования f_m в масляной фазе с помощью соотношения $f_m v_{BP}^M = w_{pi}^M$, получаем

$$f_m = (bR/v_{BP}^M) / [1 + (bR/v_{BP}^M)] = z/(1+z),$$

где $z = \kappa w_p / v_{BP}^M$.

В этом выражении также имеются все данные для расчета значений f_m , которые при любом z меньше единицы. Заметим, что в работе [2] приводятся величины иначе определяемой эффективности фотоинициатора f , которая вычисляется из условия равенства периода активирования всех ПМЧ эмульсии интервалу между двумя актами обрыва макрорадикалов. Поскольку передача цепи на мономер не дезактивирует ПМЧ, $f < f_m$.

Присутствие БП в ПМЧ требует при вычислении коэффициента захвата μ учета парного реинициирования с помощью соотношения $\beta_{bp} = \mu \beta_{bp}^{(1)}$, в котором теперь фигурирует новое $\beta_{bp} = 1 - \beta_n - \beta_{pi}$, содержащее третье слагаемое β_{pi} . Однако расчет

μ из соотношения $\mu = (1 - \beta_{pi} - \beta_n)/\beta_{bp}^{(1)}$ крайне недежен, ибо числитель и знаменатель малы по абсолютной величине, так что любая приводящая ошибка может привести к несуральным и даже отрицательным значениям μ . Это затруднение удалось обойти, на чем мы остановимся впоследствии. Здесь же важно учесть одно обстоятельство, согласно которому бензильный радикал стирола обладает значительной постоянной передачи цепи на БП C_{BP} [1]. Наличие в системе другого агента передачи не изменит структуру выражения для β_n , но приведет к появлению дополнительного слагаемого в выражении для характерного времени передачи цепи $\tau_n^{-1} = \tau_m^{-1} + \tau_{BP}^{-1}$, в котором $\tau_m^{-1} = C_{pm} \tau_p^{-1}$, а $\tau_{BP}^{-1} = k_p C_{BP} [BP]^m$. В дальнейшем будем использовать окончательное выражение для $\beta_n = C_n P_n$ с гибридной постоянной $C_n = C_{pm} + \Delta C_{BP}$, где $\Delta C_{BP} = C_n - C_{pm} = C_{BP} ([BP]^m/[m])$, $[m]$ – концентрация стирола в ПМЧ.

Примеры извлечения информации с помощью разработанного алгоритма приведены в табл. 1. В работе [1] скорость ЭП стирола в присутствии бинарного инициатора (КП + БП) определяли дилатометрически, параметры процесса: 75°C, объемное отношение вода : мономер $\epsilon = 3$, содержание алкилсульфоната натрия Е-30–0.6 мас.%. Методом ГПХ получали молекулярные характеристики полимеров; методом динамического светорассеяния – средние диаметр и концентрацию ПМЧ; число концевых радиоактивных фрагментов α ПБ, меченного тритием, – радиометрически. Особо отметим, что в настоящей работе для анализа привлекались только те системы, продукт ЭП которых имел на стационарной стадии унимодальное ММР. Скорости инициирования в фазах эмульсии для ФЭП приведены в расчете на полный объем эмульсии, а для радиационно инициированной эмульсионной полимеризации (РЭП) – скорости генерации радикалов в водной и мономерной фазах под действием γ -излучения.

Использованные при расчете значения констант процесса ЭП стирола, почерпнутые в основном из работы [1], приведены в табл. 2. Константа скорости бирадикального обрыва в жидкости принята одинаковой и независимой от температуры $k_o = 1 \times 10^8$ л/моль с. Среднее число

Таблица 1. Влияние концентраций КП и БП на кинетические, молекулярные и статистические характеристики ЭП стирола

Высокомолекулярные соединения	Серия А	том 46	№ 1	2004	Литера-																			
					КП, $\times 10^3$, моль/л	БП, $\times 10^3$, моль/л	КП, $\times 10^8$, моль/л	БП, $\times 10^8$, моль/л	$C_n \times 10^4$	$P_n \times 10^{-3}$	$\langle n \rangle$	$M_p \times 10^4$, моль/л	$N \times 10^6$, моль/л	α	β_n	$\beta_{vp}^{(1)}$	μ	β_{vp}	β_{pn}	$\beta_{pn} - \beta_{vp}$	f_m	$k_e \times 10^{-6}$, л/моль с	$2\beta_{pn} + 0.72\beta_{vp}$	
					0.19	5.5	1.71	20.9	4.9	1.5	0.6	0.47	5.95	1.34	0.73	0.02	1	0.02	0.25	0.64	1.03	[1]		
					0.37	5.5	3.33	20.9	4.9	1.0	0.45	0.89	8.37	1.26	0.49	0.02	1	0.02	0.58	0.47	0.72	1.5	[1]	
					0.74	5.5	6.66	20.9	4.9	1.1	0.51	0.84	9.0	1.30	0.54	0.04	1	0.04	0.60	0.42	0.73	1.58	[1]	
					1.1	5.5	9.9	20.9	4.9	0.95	0.56	1.07	12.7		0.47	0.04	0.8	0.03	0.40	0.49	0.79	1.15	[1]	
					1.8	5.5	16.6	20.9	4.9	0.9	0.61	1.06	13.6	1.23	0.44	0.07	0.6	0.04	0.35	0.51	0.80	1.02	[1]	
					3.7	5.5	33.3	20.9	4.9	1.2	0.46	1.66	16.0	1.36	0.59	0.11	0.4	0.04	0.41	0.37	0.83	1.14	[1]	
					0.74	0	6.66	0	1.3	5.9	0.48	0.89	9.0		0.77	0.21	1	0.21					[1]	
					0.74	2.0	6.66	7.6	2.6	1.6			8.85		0.42	0.06	1	0.06	0.37	0.52	0.91		[1]	
					0.74	6.4	6.66	24.3	5.5	0.75	0.51	0.84	9.0		0.42	0.03	1	0.03	0.46	0.55	0.76		[1]	
					0.74	12.8	6.66	48.6	9.8	0.5			7.64		0.49	0.02	1	0.02	0.54	0.49	0.57		[1]	
ФЭП															0.40	0.09	1	0.09	0.54	0.51	0.22		[2]	
РЭП															0.19	0.96	0.84	0.81			2.8		Настоящая работа	
															0.90	>1	0.04	0.1				0.2		[10]*
															0.60	>1	0.16	0.4				1.2		[10]**
															0.85	>1	0.07	0.15				0.3		[10]***
															0.35	>1	0.16	0.65				4.3		[8, 9]****
															Среднее				Среднее			Среднее		
															1.30 ± 0.04				0.45 ± 0.08			1.24 ± 0.2		

* 50°C, ε = 1.8, эмульгатор – смесь неионогенного BC-840 (тридецилоксиполиэтиленоксиэтанол) ($c_{31} = 1.67$ мас. %) и анионогенного лаурилсульфата натрия ($c_{32} = 0.08$ мас. %).

** 50°C, ε = 1.8, эмульгатор – олеат калия ($c_3 = 0.55$ мас. %).

*** 50°C, ε = 1.8, эмульгатор – олеат калия ($c_3 = 1.67$ мас. %).

**** 60°C, ε = 1.8, эмульгатор – смесь неионогенного Triton X-100 (октилфеноксиполиэтиленоксиэтанол) ($c_{31} = 1.67$ мас. %) и анионогенного лаурилсульфата натрия ($c_{32} = 0.08$ мас. %).

Таблица 2. Константы скорости радикальных реакций стирола при разных температурах

T, °C	$k_{d\text{КП}} \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$\tau_p \times 10^4, \text{с}$	$C_{\text{БП}} \times 10^4$	$C_{\text{пм}} \times 10^4$	$k_{a\text{БП}} \times 10^5, \text{с}^{-1}$
25	—	20	—	0.2	—
50	1.3	8	—	0.5	—
60	2.2	7	—	0.8	0.27
75	4.5	4.7	0.1	1.3	1.9
	$(k_p = 470 \text{ л/моль с}, [m] = 4.5 \text{ моль/л})$				

макрорадикалов в ПМЧ $\langle n \rangle$ вычисляли из соотношения $w_p = \langle n \rangle k_p [m] N = \langle n \rangle N / \tau_p$.

Определение $\beta_{\text{вр}}$ путем корректировки значений $\beta_{\text{вр}}^{(1)}$ требовало в каждом случае оценки доли μ свободных радикалов, рождаемых в воде и захватываемых латексными ПМЧ. Попутно получали значения константы скорости захвата k_e . Теоретические модели, исходящие из кинетических, диффузионных и коллоидных механизмов сорбции, приводят к сильно завышенным значениям константы скорости сорбции $k_e \sim 10^9 \text{--} 10^{13} \text{ л/моль с}$ и ее энергии активации E_a . Напротив, в работе австралийских исследователей [12] приводятся экспериментальные свидетельства того, что μ может быть много меньше единицы (0.1–0.2) даже для ЭП такого малорастворимого мономера как стирол, при этом $E_a = 24 \text{ кДж/моль}$, $3 \times 10^5 \leq k_e \leq 4 \times 10^6 \text{ л/моль с}$. Используя данные табл. 1, соответствующие случаю $[\text{БП}] = 0$, находим, что $\mu = w_p / \langle n \rangle P_n^* v_{\text{КП}} \approx 1.0$, $a = 2 (v_{\text{КП}} k_o)^{0.5} / N = 5.8 \times 10^6$, x_k и k_e – неопределены. При неизменных температуре и концентрации эмульгатора в системах с бинарным инициатором при $[\text{БП}] \neq 0$ резонно допустить, что m зависит от скорости инициирования в воде и не зависит от скорости инициирования в ПМЧ. Другие варианты ЭП, в которых также $v_{\text{КП}} = 6.66 \times 10^{-8} \text{ моль/л с}$, в коррекции $\beta_{\text{вр}}^{(1)}$ не нуждаются ($\mu = 1$). Очевидно, что при $v_{\text{КП}} < 6.66 \times 10^{-8} \text{ моль/л с}$ μ также равно единице. Когда $v_{\text{КП}} > 6.66 \times 10^{-8} \text{ моль/л с}$, а скорость инициирования в ПМЧ $v_{\text{БП}} = 20.7 \times 10^{-8} \text{ моль/л с}$ остается неизменной, величину μ можно оценить из следующих соображений. В формуле для коэффициента захвата

$$\mu = (1 - \beta_{\text{n}} - \beta_{\text{ри}}) w_p / \langle n \rangle P_n v_{\text{КП}}$$

сильной зависимостью от $v_{\text{КП}}$ обладает только скорость $w_p \sim v_{\text{КП}}^{0.4} [\text{БП}]^0$ [1]. Другие величины β_{n} , $\langle n \rangle$, P_n не зависят от $[\text{БП}]$, разве что $\beta_{\text{ри}}$ претерпевает пренебрежимо слабую зависимость за счет сомножителя $1/(1 + z)$, где $z = k w_p / v_{\text{БП}} \epsilon$. В самом деле, в интересующем нас интервале $v_{\text{КП}} = (10 \text{--} 33) \times 10^{-8} \text{ моль/л с}$, $w_p = (12 \text{--} 16) \times 10^{-4} \text{ моль/л с}$, $1/(1 + z) = 0.14 \text{--} 0.16$. В итоге приходим к скейлинговому соотношению $\mu \sim w_p / v_{\text{КП}} \sim v_{\text{КП}}^{-0.6}$. Отталкиваясь от значения $\mu = 1$ при $v_{\text{КП}} = 6.66 \times 10^{-8} \text{ моль/л с}$ и следуя скейлингу, получаем следующие оценки $\mu \approx 0.8$, 0.6 и 0.4 , которые использовались при последующей корректировке $\beta_{\text{вр}}^{(1)}$.

С помощью разработанного алгоритма была проведена обработка результатов работ [8–10], в которых инициирование ЭП стирола осуществлялось под действием КП. При этом варьировались тип и концентрация эмульгаторов (табл. 1, [10]). Некоторые данные работ [8, 9] были уточнены путем учета вклада реакции передачи цепи на Triton X-100, параметры которой были определены в работе [10]. При обработке результатов этой работы в отсутствие экспериментальных данных о концентрации ПМЧ для расчета N , a , k_e использовали значение $\langle n \rangle = 0.5$. Авторы подчеркивают, что при наличии химической чистоты реагентов “персульфат-инициированная ЭП стирола в присутствии анионного и смешанного анионно-нейтрального эмульгаторов подчиняется кинетике Смита–Эварта”.

Расчет привел к набору величин $\mu \ll 1$ при значениях $k_e \sim 10^6 \text{ л/моль с}$. Чтобы установить причины изменения коэффициента захвата в широком интервале $\mu = 0.04 \text{--} 1$, нужно обладать более представительной выборкой данных, которая отражала бы варьирование в широких пределах параметров, явно влияющих на эффективность захвата. Но даже из этого сравнительно небольшого массива μ можно заключить, что не только скорость инициирования определяет коэффициент эффективности захвата, на что сделан акцент в работе [13], но и в значительной мере тип и концентрация эмульгатора. Это связано с тем обстоятельством, что зависимости числа образующихся ПМЧ от скорости инициирования различны для разных типов эмульсионных систем. Это же относится к зависимости скорости ЭП от концентраций

эмульгатора. Определенные в настоящей работе значения константы скорости захвата свободных радикалов из воды латексными частицами лежат в интервале $k_e \equiv (0.2-4.3) \times 10^6$ л/моль с (табл. 1), что находится в превосходном согласии с данными работы [12].

Значения $\beta_{\text{ри}}$ в табл. 1 получены с использованием величины $b = 5 \text{ с}^{-1}$, которая соответствует отношению констант $C_{\text{ри}} = \kappa = k_o^* / k_o = 2.5 \times 10^{-3}$ и для $k_o = 10^8$ л/моль с дает $k_o^* = 2.5 \times 10^5$ л/моль с. Несколько меньшие значения $k_o^* / k_o = (0.7-1.5) \times 10^{-3}$ мы получили в результате статистической обработки молекулярных и кинетических данных по ходу ФЭП стирола при 25°C [2] – различие вызвано влиянием температуры ЭП на величину константы скорости обрыва в вязкой среде ПМЧ. Порядок величины $C_{\text{ри}}$ согласуется с известным фактом, согласно которому константы скоростей обрыва в эмульсионной и гомогенной полимеризации различаются приблизительно на три порядка [11]. Показательно, что при $b = 5 \text{ с}^{-1}$ имеет место превосходное согласие между рассчитанной по формуле $\beta_{\text{ри}} = \kappa P_n / (1 + \kappa w_p / v_{\text{БП}}^m)$ средней величиной $\langle \beta_{\text{ри}} \rangle \approx 0.45 \pm 0.08$ и средним значением, вычисленным как разность $\langle \beta'_{\text{ри}} \rangle = 1 - \beta_{\text{вр}} - \beta_{\text{п}} \approx 0.45 \pm 0.08$. Это свидетельствует о полноценном учете главных реакций обрыва макрорадикалов в ПМЧ. Трудности возникли в расчете статистического параметра $\beta_{\text{ри}}$ при использовании $\kappa = k_o^* / k_o = 2.5 \times 10^{-3}$ для варианта ЭП с самой низкой концентрацией КП (табл. 1) в связи с очевидно завышенным значением среднечисленной степени полимеризации [1]. Причину этой флюктуации следует искать в специфике распределения ПМЧ по размерам при относительно низких концентрациях водорастворимого инициатора.

Наиболее убедительным доказательством протекания реакции парного реинициирования в присутствии БП является следующий факт. Очевидно, что реакции обрыва и инициирования цепи в ПМЧ за счет сорбции малых радикалов из воды и передачи цепи на мономер не вносят вклад в содержание радиоактивных фрагментов БП в расчете на одну молекулу ПС α . Именно поэтому имеет место независимость α от концентрации

КП. В реакции парного реинициирования, напротив, цепь как зарождается, так и обрывается с участием радиоактивных фрагментов БП. Свой вклад в α вносит еще реинициирование за счет передачи цепи на БП. Поэтому $\alpha = 2\beta_{\text{ри}} + q_{\text{БП}}\beta_{\text{п}}$, где $q_{\text{БП}} = \Delta C_{\text{БП}} / C_{\text{п}}$ – доля передачи на БП в полной константе передачи цепи. Как видно из табл. 1 при 75°C и $[БП] = 5.5 \times 10^{-3}$ моль/л значения $C_{\text{п}} = 4.9 \times 10^{-4}$, $\Delta C_{\text{БП}} = 3.6 \times 10^{-4}$, $q_{\text{БП}} = 0.72$. В табл. 1 приведены величины, рассчитанные по формуле $\alpha = 2\beta_{\text{ри}} + 0.72\beta_{\text{п}}$, среднее значение которых $\langle \alpha \rangle_{\text{расчет}} = 1.24 \pm 0.2$ настолько близко к среднему значению экспериментальных $\langle \alpha \rangle_{\text{эксп}} = 1.30 \pm 0.04$, что не остается сомнений в реальной эффективности реакции парного реинициирования.

Из табл. 1 следует также очень простое объяснение эффекта независимости от концентрации КП молекулярной массы полимера $P_n \sim [КП]^0 [БП]^{-0.6}$ [1] – вклад реакции обрыва водных радикалов $\beta_{\text{вр}}$ составляет всего несколько процентов от общей скорости обрыва макрорадикалов в широком диапазоне концентраций КП при наличии в системе БП. Преобладающими в образовании материальных цепей ПС являются одинарное (передача на мономер и БП) и парное реинициирование.

В работе [1] также был обнаружен и оставлен без объяснения факт независимости скорости полимеризации от концентрации БП, который исключительно просто трактуется в рамках представленной модели. Дело в том, что радикальные реакции с участием БП – передача цепи на БП и реакция парного реинициирования не изменяют радикального состояния ПМЧ. Активация “мертвых” и гибель “живых” ПМЧ происходит только благодаря реакции обрыва водными радикалами, поэтому скорость роста, как показано в цитируемой работе [1], зависит исключительно от концентрации КП $w_p \sim [КП]^{0.4} [БП]^0$. Следует отметить, что механизм включения в процесс инициирования радикалов, образовавшихся в ПМЧ в результате распада БП, допускающий выход одного из радикалов в водную фазу, неминуемо приведет к зависимости скорости полимеризации от концентрации БП, что противоречит экспериментальным данным. Тем не менее в большинстве работ по ФЭП явно или молчаливо содержится

предположение о действии именно такого механизма [5, 14].

Принципиально важный вывод следует из анализа процесса РЭП стирола, которую мы проводили при следующих условиях: 25°C, концентрация алкилсульфоната натрия Е-30 $c_s = 3.0$ мас.%; $\epsilon = 3.3$; мощность дозы γ -излучения ^{60}Co 0.24 Гр/с. Скорость полимеризации определяли на стационарном участке в интервале времени полимеризации $\Delta t = 10$ мин и степеней конверсии $\Delta\psi = 25\text{--}49\%$; при вычислении скорости инициирования в воде брали значение радиационно-химического выхода радикалов $G = 5.5$ спин/100 эВ [15]; параметры унимодальных ММР, определенных методом ГПХ, в рассматриваемом интервале $\Delta\psi$ оставались неизменными: $\psi_1 = 25\%$, $P_{n1} = 0.95 \times 10^4$, $P_{w1} = 4.1 \times 10^4$; $\psi_2 = 49\%$, $P_{n2} = 0.96 \times 10^4$, $P_{w2} = 4.0 \times 10^4$; $P_n^* = 0.85 \times 10^{-4}$; средний диаметр ПМЧ $d = 67$ нм, $N = 2.85 \times 10^{-6}$ моль/л; $a = 2.65 \times 10^6$; $x_k = 1.05$; $k_e = 2.8 \times 10^6$ л/моль с; $\mu = 0.84$. Вклад обрыва макрорадикалов мономерными радикалами, генерированными ионизирующим излучением в ПМЧ, определяется выражением $\beta_{mp} = k_o^* v_m P_n \tau_p$. Полагая радиационно-химический выход подвижных свободных радикалов из стирола равным 0.6 [15] и используя полученное в работе [2] при 25°C значение $k_o^* \approx 0.7 \times 10^5$ л/моль с, находим величину $\beta_{mp} \approx 0.01$, которая в пределах ошибки не изменяет сумму $\beta_{bp} + \beta_n = 1$. Это означает, что в радиационном способе генерирования радикалов реакции парного инициирования в частицах нет. Максимально высокое в табл. 1 значение $\beta_{bp} = 0.81$ в варианте РЭП обусловлено ослаблением вклада передачи цепи на мономер при снижении температуры ЭП с 75 до 25°C.

Главным результатом настоящей работы можно считать доказательство представления, согласно которому основным механизмом инициирования ЭП стирола маслорастворимыми инициаторами является реакция парного реинициирования. В этой двухактной реакции в активированной ПМЧ, содержащей макрорадикал, один из пары

радикальных продуктов распада маслорастворимого инициатора рекомбинирует с макрорадикалом, другой инициирует рост новой цепи за счет присоединения к молекуле мономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Павлюченко В.Н., Лесникова Н.Н., Бырдина Н.А., Отрадина Г.А., Агапитов А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 5. С. 240.
- Больбит Н.М., Дуфлот В.Р. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 23.
- Pavluchenko V.N., Ivanchev S.S. // Acta Polymerica. 1983. В. 34. № 9. С. 521.
- Павлюченко В.Н., Иванчев С.С., Бырдина Н.А., Рожкова В.Н., Крип И.М., Вылегжанина К.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 2. С. 392.
- Holdcroft S., Guillet J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 10. P. 1823.
- Choi Y.T., El-Aasser M.S., Sudol E.D., Vanderhoff J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 12. P. 2973.
- Ильменев П.Е., Литвиненко Г. И., Каминский В. А., Грицкова И. А., Павлов А.В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 3. С. 638.
- Grancio M.R., Williams D.J. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 10. P. 1823.
- Grancio M. R., Williams D. J. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 9. P. 2617.
- Pürma J., Kamath V. R., Morton M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 9. P. 2087.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М : Мир, 1974.
- Adams M. E., Trau M., Gilbert R. G., Napper D. H., Sangster D. F. // Aust. J. Chem. 1988. V. 41. P. 1799.
- Hawkett B.S., Napper D.H., Gilbert R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № . P. 3173.
- Van Herk A.M., de Brouwer H., Manders B.G., Luthjens L.H., Hom M. L., Hummel A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 1027.
- Радиационная стойкость органических материалов. Справочник / Под ред. Милинчука В. К., Тупикова В. И. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 270.

Role of Reinitiation Reactions in Emulsion Polymerization

N. M. Bol'bit and V. R. Duflot

*Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise (Obninsk Branch),
Obninsk, Kaluga oblast, 249033 Russia*

Abstract—It was argued that, in the emulsion polymerization of poorly water-soluble monomers like styrene carried out in the presence of oil-soluble initiators, the principal initiation mechanism is the two-event paired reinitiation reaction. In terms of this mechanism, in a latex particle containing a macroradical, one radical of the radical pair arising from decomposition of the oil-soluble initiator undergoes recombination with the macroradical, while the other radical product initiates growth of a new chain via addition to a monomer molecule. The method for calculating the radical capture rate constant k_e and the capture efficiency coefficient μ for radicals entrapped by monomer-swollen polymer particles from an aqueous phase was developed. It was found that for styrene $k_e \approx (2 \times 10^5) - (4 \times 10^6)$ l/(mol s) and $0 < \mu < 1$, depending on the initiation rate of and the initiator type and concentration.