

## К ТЕОРИИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### I. МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВОДРАСТВОРIMОГО МОНОМЕРА

*C. Я. Френкель*

#### Введение

Общеизвестно, что при полимеризации в блоке или растворе, протекающей с выпадением в осадок образующегося полимера, возникают широкие и «неправильные» молекулярно-весовые распределения (МВР) с несколькими максимумами. Каждому максимуму при этом приписывается собственный механизм полимеризации — например, в растворе и в осадке. Подобную полимеризацию, где рост и обрыв цепей происходят одновременно в пространственно разделенных (но могущих сообщаться) участках системы, находящихся в различном агрегатном состоянии, целесообразно называть гетерофазной. Под этот же класс подпадают многие сусpenзионные и эмульсионные полимеризации частично растворимых в воде мономеров. Не следует путать гетерогенную и гетерофазную полимеризацию. В классическом осуществлении эмульсионная полимеризация не растворимого в воде мономера является гетерогенной, но в то же время гомофазной, ибо рост цепей происходит только в капельках эмульсии.

Неучет гетерофазного характера некоторых часто используемых систем приводит к многим недоразумениям, одним из примеров которых служит известный спор о порядке некоторых парциальных реакций при полимеризации акрилонитрила в водной фазе [1]. Другим примером («практического» характера) являются попытки, с которыми автору не раз приходилось сталкиваться, получить в подобных системах если не гомодисперсный полимер (что вообще нереально), то во всяком случае полимер с «обычным» МВР, содержащим лишь один максимум.

В предлагаемой статье на простой модели показано, что это принципиально невозможно. Исследование этой модели позволяет в то же время продемонстрировать общий принцип вывода и анализа МВР при любой гетерофазной полимеризации.

Интересной особенностью гетерофазной полимеризации является зависимость кинетических констант от размеров частиц коллоидной («твердой») фазы, а также чувствительность таких систем к внешним полям, например, гидродинамическому или центробежному [2]. Это понятно, так как любое внешнее воздействие, направленное на разделение существующих фаз, будет влиять на ход обменных реакций между коллоидной и гомогенной фазой (раствором). Мы покажем, что эта особенность может быть использована для детального исследования кинетики.

В настоящем сообщении сформулированы лишь общие принципы теории гетерофазной полимеризации. В последующих сообщениях будут проанализированы некоторые конкретные системы.

**Модель.** Мы будем рассматривать идеализированную систему со следующими свойствами (ср. [1]): 1) мономер растворим в воде; 2) полимер нерастворим в воде, но образует в ней устойчивую супензию; 3) частицы супензии набухают в мономере или по крайней мере смачиваются им;

4) после установления стационарного состояния число частиц супензии («глобул») не изменяется, а рост их происходит как в результате захвата макромолекул из раствора (включая «живые» цепочки, т. е. макрорадикалы), так и в результате полимеризации мономера на поверхности или в объеме частиц. Размеры всех глобул одинаковы и во много раз превосходят размеры отдельных макромолекул; 5) истинное инициирование происходит только в растворе, а инициирование в глобулах является результатом захвата ими олиго- или полимерных свободных радикалов из раствора. (Это допущение основано на следующем простом физическом факте. В стационарном состоянии концентрация мономера в растворе все время достаточно велика, и его взаимодействие с инициатором не является диффузионно управляемым. Иными словами, вероятность зарождения кинетической цепи в растворе намного превосходит вероятность столкновения радикала инициатора с глобулой до взаимодействия с мономером.)

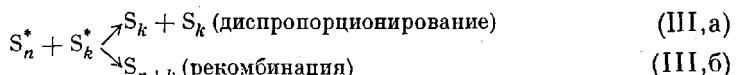
При этих условиях валовой процесс полимеризации складывается из следующих элементарных реакций: I. Инициирование в водном растворе. Механизм этой реакции нас в дальнейшем интересовать не будет. Важно лишь, чтобы скорость ее  $r_i$  была постоянной.

## II. Рост цепей в растворе



Здесь  $S^*$  обозначает макрорадикал,  $m$  — мономер,  $n$  — степень полимеризации. Скорость этой реакции обозначим  $p_S$ . Мгновенную численную функцию распределения по молекулярным весам обозначим  $s^*(M)$ .

## III. Обрыв цепей в растворе:



$S$  без звездочки обозначает мертвую цепь. В дальнейшем будем для простоты считать, что происходит либо диспропорционирование, либо рекомбинация. Скорость реакций (III, a) или (III, b)  $t_{ss}$ .

IV. Захват инертными глобулами свободных радикалов  $S^*$  из раствора, имеющий смысл второй реакции обрыва цепи в растворе или инициирования в глобулах



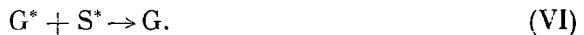
Здесь  $G$  и  $G^*$  соответственно инертная и активная глобулы. Скорость этой реакции  $r_{sg}$ .

## V. Рост цепей в глобулах со скоростью $p_g$ :



Мгновенную функцию распределения радикальных цепей в глобулах обозначим  $g^*(M)$ .

VI. Обрыв цепей в глобулах в результате соударения коллоидных радикалов  $G^*$  с единичными радикалами  $S^*$ :



Разумеется, эта реакция аналогична (IV), но скорость ее уже не равна  $r_{sg}$ , так как  $r_{sg} = k_{sg} [S^*][G]$ , а здесь  $t_{sg} = k_{sg} [S^*][G^*]$ , где  $[G^*]$  и  $[G]$  суть концентрации активных и инертных глобул, которые не равны. Но константы скорости обеих реакций,  $k_{sg}$ , мы можем считать одинаковыми. (Это обстоятельство нуждается в дополнительном пояснении. Поскольку мы приняли, что полимер в воде нерастворим, столкновение радикала  $S^*$  с глобулой  $G$  или  $G^*$  неминуемо ведет к их слипанию. А следовательно, если глобула была активна, такое столкновение

ние обязательно приводит к гашению активности.) Реакции (III), (IV) и (VI) определяют полную скорость обрыва цепей в растворе  $t_s = t_{ss} + t_{sg} + r_{sg}$ .

VII. Вторая реакция обрыва цепей в глобулах в результате соударения двух глобул со скоростью  $t_{gg}$ :



но не  $G_2$ , т. е. мы принимаем, что коалесценция не происходит. Это следует из исходного утверждения об устойчивости суспензии и постоянстве числа глобул.

Условия стационарности имеют вид

$$[m] = \text{const}, \quad r_i = t_{ss} + t_{sg} + t_{gg}, \quad r_{sg} = t_{sg} + t_{gg}. \quad (1)$$

Последнее из уравнений (1) определяет концентрацию активных глобул.

**Вывод молекулярно-весового распределения.** Этот вывод основан на своего рода сортировке макромолекул, определяемой историей их роста. Априори очевидно, что полное распределение мертвых цепей будет складываться из мгновенных распределений живых цепей  $s^*(M)$  и  $g^*(M)$ . Однако далеко небезразлично, каким способом кончают жизнь свободные радикалы: рекомбинацией или диспропорционированием. Мы начнем с более простого случая.

A. Диспропорционирование. Здесь мгновенные распределения мертвых молекул, образовавшихся в растворе и глобулах, совпадают с соответствующими распределениями живых цепей:

$$s(M) = s^*(M) \text{ и } g(M) = g^*(M). \quad (2)$$

Полная численная функция распределения равна

$$q_n(M) = As(M) + Bg(M) \quad (A + B = 1), \quad (3)$$

причем множители  $A$  и  $B$  должны быть простым образом связаны со скоростями обрыва (см. ниже). Иными словами, в этом случае распределение распадается на два независимых, и соответствующая ему весовая функция распределения (обычно измеряемая опытным путем)  $q_n(M) = (M/M_n) q_n(M)$  должна иметь два максимума.

Проанализируем теперь взаимосвязь функций  $s(M)$  и  $g(M)$ . Переходя из раствора на поверхность глобулы, радикалы  $S^*$  начинают прорастать за счет сорбированного мономера со скоростью  $p_g$ . Среднее время жизни этих радикалов в глобулах обратно пропорционально полной скорости обрыва  $t_g = t_{sg} + t_{gg}$ . Поэтому средняя (среднечисленная) степень полимеризации живых цепей, прорастающих в глобулах, равна  $p_g/t_g$  плюс средняя степень полимеризации, которую они имели при захвате, т. е.  $p_s/(t_{ss} + t_{sg} + r_{sg})$ . Аналогичным образом, и функция распределения живых цепей в глобулах,  $g^*(M)$ , сложится из  $s^*(M)$  и независимого распределения «довесков», нарастающих на этих цепях после их захвата. Обозначим это распределение  $f^*(M)$ ; соответствующая ему среднечисленная степень полимеризации равна, очевидно,  $p_g/t_g$ . В силу фундаментальной теоремы математической статистики о сложных распределениях, представляющих собой совокупность нескольких простых, мы найдем результатирующее распределение  $g^*(M)$  по аналогии с обычным рекомбинационным распределением [3]. В самом деле, с точки зрения статистики совершенно безразлично, наростило ли новое распределение  $f^*(M)$  на  $s^*(M)$  ступенчатым образом (как это происходит в реальности), или образовалось независимо, а затем цепочки, распределенные по закону  $f^*(M)$ , рекомбинировали с цепочками  $s^*(M)$ . Используя теорему перемножения вероятностей, мы можем сказать, что вероятность обнаружения на глобуле цепочки молекулярного веса  $M$  пропорциональна произведению  $f^*(M - \xi) s^*(\xi)$ . Но поскольку такие

комбинации приводят к цепочке веса  $M$  при всех значениях  $\xi$  от 0 до  $M$ , то для полной вероятности, или функции распределения, мы должны записать

$$g^*(M) = \int_0^M s^*(\xi) f^*(M - \xi) d\xi, \quad (4)$$

причем в нашем случае  $g^*(M) = g(M)$ . Разумеется, все функции распределения  $s^*(M)$ ,  $f^*(M)$  и  $g^*(M)$  нормированы к единице.

Таким образом, при диспропорционировании должно получиться бимодальное (с 2 максимумами) весовое распределение, причем среднечисленный молекулярный вес, связанный с  $s(M)$ , равен

$$M_n^{(s)} = m_0 p_s / (t_{ss} + t_{sg} + r_{sg}) \equiv \frac{1}{\alpha}, \quad (5)$$

а с  $g(M)$

$$M_n^g = m_0 \left( \frac{p_g}{t_{sg} + t_{gg}} + \frac{p_s}{t_{ss} + t_{sg} + r_{sg}} \right) \equiv \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\alpha}, \quad (6)$$

где  $m_0$  — молекулярный вес мономера. Формула (6) непосредственно следует из теоремы сложения средних значений при комбинации двух независимых распределений. Полный среднечисленный вес

$$M_n = \frac{A + B}{\alpha} + \frac{B}{\beta}. \quad (6^*)$$

Конкретизируем теперь общие формулы (3) и (4) на случай классического радикального процесса, когда  $t_{ss}$  и  $t_{sg}$  не зависят от величины радикала  $S^*$ . В этом случае можно применить следующую лемму [3]: если в стационарном процессе существуют реакции роста и обрыва цепей, МВР живых цепей должно выражаться экспоненциальной формулой Флори с  $M_w/M_n = 2$  («наиболее вероятное распределение»). Используя эту лемму и обозначения из формул (5) и (6), получим:

$$s^*(M) = \alpha e^{-\alpha M} [= s(M)] \quad (7)$$

и

$$f^*(M) = \beta e^{-\beta M}, \quad (8)$$

и подставляя это в (4), найдем

$$g^*(M) = \frac{\alpha\beta}{\alpha - \beta} \{e^{-\beta M} - e^{-\alpha M}\} = g(M) \quad (9)$$

или

$$g(M) = \frac{1}{\alpha - \beta} [\alpha f(M) - \beta s(M)]. \quad (9^*)$$

Легко убедиться, что это положительная, монотонно убывающая функция  $M$ , а следовательно весовая функция распределения, соответствующая (9), будет иметь один максимум. Значит, полная весовая функция распределения при диспропорционировании в самом деле имеет два максимума — один за счет  $s(M)$  и другой за счет  $g(M)$ . Вряд ли нужно доказывать, что максимум, обусловленный  $g(M)$ , сдвинут в сторону больших  $M$  [ср. формулы (5) и (6)]. Прямой подстановкой  $g(M)$  в

$$M_n^{(g)} = \int_0^\infty M g(M) dM$$

убедимся, что в самом деле  $M_n^{(g)} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta}$ .

**Б. Рекомбинация.** Используя тот же принцип сочетания распределений, в результате реакции (III, б) получим рекомбинационное распределение

$$s_2(M) = \int_0^M s^*(\xi) s^*(M - \xi) d\xi = \alpha^2 M e^{-\alpha M} \quad (10)$$

$$\text{с } M_n^{(ss)} = \frac{\alpha}{2}.$$

Реакция (VI) приведет ко второму составляющему распределению

$$g_{sg}(M) = \int_0^M g^*(\xi) s^*(M - \xi) d\xi = \frac{\alpha}{\alpha - \beta} g(M) - \frac{\beta}{\alpha - \beta} s(M) \quad (11)$$

со среднечисленным молекулярным весом

$$M_n^{(sg)} = \frac{2}{\alpha} + \frac{1}{\beta} \quad (12)$$

и, наконец, реакция  $G^* + G^*$  (VII) приведет к распределению

$$\begin{aligned} g_{gg}(M) &= \int_0^M g^*(\xi) g^*(M - \xi) d\xi = \\ &= \frac{1}{(\alpha - \beta)^2} [\alpha^2 f_2(M) - 2\alpha\beta g(M) + \beta^2 s_2(M)], \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$f_2(M) = \beta^2 M e^{-\beta M}, \quad (13')$$

по аналогии с  $s_2(M)$ . Среднечисленный вес этого, третьего, распределения равен

$$M_n^{(gg)} = \frac{2}{\alpha} + \frac{2}{\beta}. \quad (14)$$

Полная функция распределения будет

$$q_n(M) = A' s_2(M) + B' g_{sg}(M) + C' g_{gg}(M) \quad (15)$$

с

$$A' + B' + C' = 1.$$

Функция (15) и соответствующее ей весовое распределение должны иметь уже три максимума.

### Обсуждение результатов

**А. Анализ нормирующих множителей.** Мгновенная функция распределения живых цепей должна быть вида

$$q_n^*(M) = a s^*(M) + b g^*(M) \quad (17)$$

где

$$a = [S^*]/[S^*] + [G^*] \text{ и } b = [G^*]/[S^*] + [G^*],$$

где  $[S^*]$  и  $[G^*]$  — концентрации свободных (в коллоидном смысле) и захваченных глобулами макрорадикалов. Поскольку полное число растущих макрорадикалов пропорционально  $r_i$ , можно выразить  $a$  и  $b$  также через скорость инициирования:

$$a = \frac{r_i - r_{sg}}{r_i}; \quad b = r_{sg}/r_i. \quad (17')$$

Выразим теперь нормирующие множители в формулах (3) и (15) через  $a$  и  $b$ . Рассмотрим сначала рекомбинацию. В системе сосуществуют три реакции, характеризуемые скоростями  $t_{ss}$ ,  $t_{sg}$  и  $t_{gg}$ . В формуле (15)

$$q_n(M) = A' s_2(M) + B' g_{sg}(M) + C' g_{gg}(M)$$

множитель  $A'$  должен быть пропорционален количеству молекул, возникших в результате реакции  $S^* + S^*$ , однако, надо при этом учесть, что часть радикалов  $S^*$ , характеризуемых первым членом формулы (17), занята во второй реакции  $S^* + G^*$ . Это количество равно той доле цепей, растущих в глобулах, которая прекращает рост в результате этой же реакции  $S^* + G^*$ . Однако лишь часть глобул, представляемых множителем  $b$ , инактивируется в результате этой реакции, а другая часть — в результате реакции  $G^* + G^*$ . В силу очевидных соотношений между скоростями парциальных реакций и концентрациями участвующих в них глобул мы найдем

$$B' = b(t_{sg}/t_g) \text{ и } C' = \frac{b}{2}(t_{gg}/t_g). \quad (18^*)$$

Множитель  $\frac{1}{2}$  во второй из этих формул означает, что при рекомбинации  $G^* + G^*$  количество макромолекул уменьшилось вдвое против числа столкнувшихся глобул. Напротив, при реакции  $G^* + S^*$  полное количество образовавшихся молекул осталось равно числу глобул, принимавших участие в этой реакции. Но значит такое же (относительное) количество радикалов  $S^*$  надо вычесть из  $a$  и разность снова поделить на 2. Следовательно,

$$A' = \frac{1}{2} \left[ a - b \left( \frac{t_{sg}}{t_g} \right) \right], \quad (18^{**})$$

откуда

$$A' + B' + C' = \frac{1}{2}(a + b) = \frac{1}{2}, \quad (18^{***})$$

что неверно, ибо, если функция (15) нормирована, то  $A' + B' + C'$  должно равняться 1. На самом деле мы не сделали никакой ошибки, и формула (18<sup>\*\*\*</sup>) попросту отражает тот факт, что число макромолекул уменьшилось вдвое по сравнению с (17). Условие нормировки (напомним, что функции  $s_2$ ,  $g_{sg}$  и  $g_{gg}$  сами по себе нормированы) сводится к умножению (18<sup>\*</sup>) и (18<sup>\*\*</sup>) на 2, т. е. окончательно

$$A' = \frac{r_i - r_{sg}}{r_i} - \frac{r_{sg} t_{sg}}{r_i t_g}, \quad (18)$$

$$B' = 2 \frac{r_{sg}}{r_i} \frac{t_{sg}}{t_g}, \quad C' = r_{sg} t_{gg}/r_i t_g.$$

Можно преобразовать эти формулы, пользуясь условиями стационарности  $r_i = t_g + t_s$  и  $r_{sg} = t_{sg} + t_{gg}$ . Можно далее рассчитать полный среднечисленный вес по формуле (16), подставляя вместо  $\alpha$  и  $\beta$  их выражения через скорости роста и обрыва. И, наконец, подставляя  $M_n$  в аналитическое выражение для  $q_w(M) = (M/M_n) q_n(M)$ , можно рассчитать площади разделенных пиков на весовой кривой распределения. Так как эти операции заняли бы много места и не внесли бы новых деталей в исследуемый механизм полимеризации, предоставляем для упражнения выполнить их читателям.

Что касается диспропорционирования, то оно, разумеется, ничего не может изменить в распределении (17), т. е. в (3) надо подставить  $A = a$  и  $B = b$ .

**Б. Изменение МВР со степенью конверсии.** Выясним теперь, как зависят основные параметры реакции,  $r_{sg}$ ,  $t_{sg}$ ,  $t_{gg}$  и  $p_g$ , от размеров глобул. В отношении первых трех скоростей все решается просто на основе теории Смолуховского. Константа скорости столкновений сферических частиц разных размеров согласно этой теории равна

$$k_{ij} = 4\pi (R_i + R_j)(D_i + D_j), \quad (19)$$

где  $R_i$  и  $R_j$  — радиусы, а  $D_i$  и  $D_j$  — коэффициенты диффузии частиц

сорта  $i$  и  $j$ . Так как для шариков  $D = kT/6\pi\eta_0 R$ , где  $\eta_0$  — вязкость дисперсионной среды, для случая  $R_j \gg R_i$  это сводится к

$$k_{ij} = \frac{2kT}{3\eta_0} \frac{(R_i + R_j)^2}{R_i R_j} \approx \frac{2kT}{3\eta_0} \frac{R_j}{R_i} \approx \text{const } R_j/\bar{R}_i \quad (20)$$

при условии, что распределение размеров  $R_i$  не широко.

Но поскольку мы приняли с самого начала, что размеры глобул намного превосходят размеры радикалов  $S^*$ , это как раз относится к реакции  $S^* + G$ . Следовательно  $k_{sg}$  (или  $r_{sg}$  и  $t_{sg}$ ) растет с течением времени пропорционально линейным размерам глобул, поскольку средние размеры частиц  $S^*$ ,  $\bar{R}_s$ , все время остаются одними и теми же. Напротив, константа скорости реакции  $G^* + G^*$  от размеров глобул не зависит, будучи равна просто  $8/3kT/\eta_0$ , как непосредственно следует из формулы (20) при  $R_i = R_j$ .

Мы можем таким образом записать

$$k_{sg} = k_{sg}^{(0)}(R/R_0), \quad (21)$$

где  $R_0$  и  $k_{sg}^{(0)}$  относятся к моменту возникновения устойчивой суспензии, тогда как  $k_{gg} = \text{const}$ . Однако скорость реакции  $G^* + G^*$  также должна возрастать в силу условия  $r_{sg} = t_{sg} + t_{gg}$ . Иными словами, хотя полная «молярная» концентрация глобул  $[G] = \text{const}$ , концентрация активных глобул возрастает за счет убыли «свободных» макрорадикалов  $S^*$ . Так как

$$R/R_0 = (\Psi/\Psi_0)^{1/3}, \quad (22)$$

где  $\Psi$  и  $\Psi_0$  — степени конверсии в некоторый произвольный момент времени и в момент рождения глобул, мы видим, что с ростом  $\Psi$  МВР должно претерпевать следующие изменения: 1) доля макромолекул, образовавшихся в растворе, убывает за счет роста количества молекул, образовавшихся в дисперсной фазе; 2) максимум распределения, связанный с  $s(M)$  или  $s_2(M)$  (формирующие множители при нем  $A$  или  $A'$ ), смещается в сторону меньших молекулярных весов, поскольку числитель выражения  $\alpha = (r_{sg} + t_{sg} + t_{ss})/m_0 p_s$  растет с  $\Psi$  за счет  $k_{sg}$  при постоянном знаменателе; 3) сложнее обстоит дело с положением максимумов  $B$  или  $B'$  и  $C'$ , так как в отличие от  $p_s$  мы не можем утверждать, что скорость роста цепей в глобулах не зависит от их размеров, т. е. от  $\Psi$ . Увеличение  $\alpha$  будет создавать тенденцию к уменьшению  $M_n^{(gs)}$  и  $M_m^{(gs)}$ , но ей в принципе может противостоять тенденция к уменьшению  $\beta = t_g/p_g m_0$ , если эффективная концентрация мономера  $[m']$  на глобулах или в них зависит от размеров глобул (ибо  $p_g = k_{pg} [m'] [G^*]$ , где константа скорости  $k_{pg}$  зависит лишь от структуры, но не от размеров глобул).

Если реакция происходит в объеме набухающих глобул,  $p_g$  может оказаться пропорциональным  $R_g^3$  (и соответственно  $\beta \sim R_g^{-2/3}$ , т. е.  $\Psi^{-2/3}$ ), а если на поверхности, то может оказаться  $\beta \sim \Psi^{-1/3}$ . Наконец, если  $[m']$  от размеров глобул не зависит, то  $\beta$  будет  $\sim \Psi^{1/3}$ , и максимумы  $B$  или  $B'$  и  $C'$  тоже смещаются в сторону меньших  $M$ . На рис. 1 схематически изображены эти возможные изменения для рекомбинационного распределения (15).

Из сказанного следует, что прерывая полимеризацию при разных  $\Psi$ , можно, по смещению максимумов, сделать однозначные заключения о характере взаимодействия мономера с глобулами, т. е. о механизме роста цепей в глобулах.

Уместно напомнить, что мы наложили на нашу идеализированную систему ряд условий стационарности и в настоящей секции полагали, что все эти условия удовлетворяются. В более близкой к реальным систе-

ме, где удовлетворялись бы только два условия:  $[m] = \text{const}$  и  $r_i = \text{const}$ , стационарность могла бы нарушиться просто за счет роста константы скорости  $k_{sg}$  с  $\psi$ . Впрочем, на наших рассуждениях об изменениях максимумов это существенным образом не отразилось бы.

**В. Влияние гидродинамического поля на МВР.** Другая экспериментальная возможность детального изучения элементарных реакций в гетерофазной полимеризации основана на следующем. При наложении на систему постоянного градиента скорости  $q$  константа скорости дополнительных соударений (сверх тепловых) сферических частиц радиуса  $R$  равна

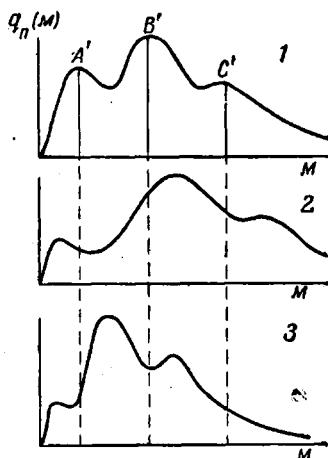


Рис. 1. Изменения максимумов рекомбинационного распределения (15) при различных предположениях о скорости роста цепей в глобулах:

1 — исходное распределение вскоре после установления стационарного состояния; 2 —  $p_g$  возрастает со степенью конверсии  $\Phi$ ; 3 —  $p_g$  не меняется или убывает с  $\Phi$

Сравнивая  $k_{sg}$  и  $k_q$ , легко произвести численные оценки. При этом мы убедимся, что радикалы  $S^*$  слишком малы, чтобы сколь-нибудь заметным образом реагировать на градиент, и глобулы при малых  $\psi$  также не будут чувствительны к нему. Однако, когда они дорастут до субмикронных размеров, то при достаточно больших  $q$  (например, порядка  $10^4$  или  $10^6$  сек $^{-1}$ , что реализуемо в приборе типа Кузеттского вискозиметра) градиентная добавка к  $t_{gg}$  сможет не только сравняться, но и значительно превысить скорость тепловых соударений  $t_{gg}$  и даже  $t_{sg}$ . В пределе это приведет к нарушению стационарности и быстрому прекращению полимеризации. При более умеренных градиентах произойдут характерные смещения максимумов и изменения связанных с ними участков площадей. Поэтому, варьируя  $q$  и  $\psi$ , можно очевидным образом «извлечь» в чистом виде связанные с глобулами константы скорости из системы уравнений, описывающих МВР.

На деталях соответствующих расчетов мы здесь останавливаться не будем; все они основаны на подстановке в уравнения для нормирующих множителей и «парциальных»  $M_n$  (т. е.  $\alpha$  и  $\beta$ ) величины

$$t_{gg} + \Delta t_{gg} = (k_{gg} + k_q) [G^*]^2. \quad (24)$$

### Выходы

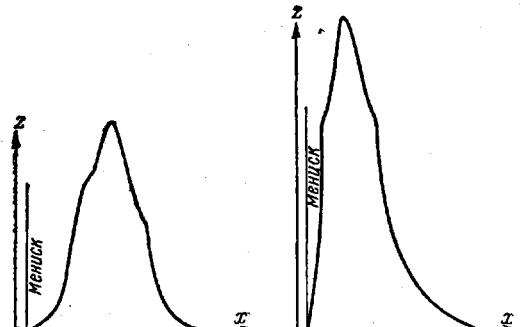
То обстоятельство, что теория предсказывает широкие, мультимодальные распределения, уже указывает на ее согласие с экспериментом. К сожалению, достаточно надежные детальные анализы фракционного состава полимеров, полученных в системах, похожих на нашу модель, весьма немногочисленны. Упомянем работу Эрикссона [4], где для МВР полиметилметакрилата, полимеризованного в водной фазе<sup>1</sup>, было получено тримодальное распределение (вопреки теоретическому анализу самого автора), а также работы [5], где изучались МВР полиакрилонитрила.

Как уже отмечалось во введении, сам факт мультимодальности МВР вряд ли требовал особых доказательств; мы надеемся, однако, что на мо-

<sup>1</sup> Малая растворимость мономера не меняет гетерофазного характера процесса, так как убыль мономера в растворе пополняется за счет поступления из эмульсии.

дельной системе нам удалось показать, что количественный анализ таких МВР не содержит новых (по сравнению с гомофазной полимеризацией) трудностей. Укажем еще, что при гетерофазной полимеризации смеси мономеров на полидисперсность размеров макромолекул неминуемо наложится полидисперсность состава, обусловленная различием скоростей сорбции мономеров «твердой» фазой.

Рис. 2. Увеличенные изображения седиментационных диаграмм образцов полиакрилонитрила, полученных окислительно-восстановительной полимеризацией в водной фазе при проведении опытов, описанных в работе [6]



В заключение приведем седиментационные диаграммы двух образцов полиакрилонитрила, полученных окислительно-восстановительной полимеризацией в водной фазе [6] (рис. 2). Неразделившиеся, но достаточно четко различимые три максимума свидетельствуют, что рекомбинация доминирует при обрыве кинетических цепей. Заметим в этой связи, что любые попытки получить узкое МВР при полимеризации акрилонитрила в водной фазе заранее обречены на неудачу.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 II 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Dainton, P. H. Seamen, D. G. L. James, R. S. Eaton, *J. Polymer Sci.*, 34, 209, 1959.
2. T. Moog, B. Arts, *Makromolek. Chem.*, 37, 108, 1960.
3. С. Я. Френкель, Сб. Усп. химии и технол. полимеров, вып. 3, Госхимиздат, М., 1960, стр. 160.
4. A. F. Eriksson, *Acta chem. scand.*, 7, 623, 1953.
5. R. C. Houtz, *Text. Res. J.*, 20, 786, 1950; А. Нишуар, *Faserforsch. und Textiltechn.*, 6, 300, 1955; см. также Б. Э. Геллер, И. М. Мескин, Высокомолек. соед., 2, 29, 1960.
6. Л. М. Пырков, *Ж. прикл. химии*, 33, 1154, 1960.

#### ON THE THEORY OF HETEROPHASE POLYMERIZATION I. MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION IN THE SUSPENSION POLYMERIZATION OF A WATER SOLUBLE MONOMER

S. Ya. Frenkel

#### Summary

Heterophase polymerization is defined as a process that takes place simultaneously in the solution and at the surface or in the bulk of the already formed polymer. An idealized system imitating the suspension polymerization of a partially water soluble monomer has been treated. It has been shown that without further particularization the molecular weight distribution (MWD) of the polymer can be represented as an explicit function of the rates of chain growth in the solution and in the «solid» phase, of the three rates of kinetic chain termination (interaction of radical pairs growing in the solution ( $S^*$ ), in-

teraction of  $S^*$  with «colloid» radicals  $G^*$  and  $G^* + G^*$  interaction), and of the rates of initiation and of  $S^*$  radical capture by inert globules. A simple analysis shows that in the case of disproportionation bimodal distribution, and in the case of recombination trimodal distribution is obtained, the rates of the partial reactions being determinable from the position and sizes of the peaks and from their changes with change in the degree of conversion. These general principles are illustrated for the classical scheme of chain growth with instantaneous exponential distribution. It has been shown that in principle the MWD cannot be unimodal. Two inherent properties of heterophase polymerization have been demonstrated: I. The rate constant of chain termination for the reaction  $S^* + G^*$  increases with the degree of conversion  $\psi$ . On determining MWD for different values of  $\psi$  one may judge of the chain growth in the colloidal phase. 2. The rate constant of the reaction  $G^* + G^*$  is independent of  $\psi$ , but a dependence may be artificially created by superposing a strong shear on the system. By controlling this velocity gradient one may also determine the rate constant associated with the colloidal phase.