

УДК 541.64 : 542.952

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭМУЛЬСИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

***В. И. Луховицкий***

В статье высказываются некоторые соображения по основным дискутируемым в настоящее время вопросам теории эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров. Рассмотрение отдельных вопросов будет проводиться главным образом на примере эмульсионной полимеризации стирола.

Среднее число радикалов в латексной частице. Общепринято, что местом протекания эмульсионной полимеризации (по крайней мере в случае мономеров, плохо растворимых в воде) являются полимерно-мономерные частицы [1–3]. В соответствии с этим скорость полимеризации  $v$  может быть выражена уравнением

$$v = k_p[m]\bar{n}N, \quad (1)$$

где  $[m]$  – концентрация мономера в зоне реакции (по теории Смита – Эварта [1] концентрация в латексной частице),  $k_p$  – константа скорости роста цепи,  $N$  – концентрация полимерно-мономерных частиц,  $\bar{n}$  – среднее число свободных радикалов на одну частицу.

Для кинетики эмульсионной полимеризации характерно наличие участка постоянной скорости реакции. На этом участке  $[m]$ ,  $N$  и  $\bar{n}$  меняются незначительно. Согласно теории Смита – Эварта, среднее число свободных радикалов на одну частицу близко к 0,5. Время существования свободного радикала, если вклад реакции передачи цепи мал, определяется интервалом времени между двумя актами вхождения свободного радикала в частицу. Если свободный радикал попадает в частицу, не содержащую радикала, то в ней начинает расти полимерная цепь. Если радикал попадает в частицу, уже содержащую растущий макрорадикал, то имеет место быстрая реакция обрыва между радикалами. Штокмайером было рассчитано число свободных радикалов на одну частицу с учетом того, что константа обрыва макрорадикалов в вязкой среде (полимерно-мономерная частица) значительно (на 2–4 порядка) ниже константы скорости обрыва макрорадикалов при полимеризации в разбавленных растворах [4]. Согласно [4],  $\bar{n}$  определяется размерами частицы, отношением скорости инициирования к числу частиц и константой скорости обрыва, зависящей от вязкости полимерной частицы. В ряде случаев  $\bar{n}$  может быть существенно выше 0,5. Эта точка зрения была принята многими исследователями [5–7]. Представление о том, что высокая скорость эмульсионной полимеризации определяется в значительной степени малой скоростью обрыва, принимается и в теории Медведева, исходящей из предположения, что полимеризация развивается в зоне адсорбционных слоев эмульгатора [2, 3].

Представление о понижении скорости обрыва макрорадикалов в эмульсионной полимеризации опирается на установленное методом фотохимического последействия снижение скорости обрыва макрорадикалов на 2–4 порядка в вязких средах [8]. Скорость роста цепи остается практически постоянной, так как скорость диффузии мономера меняется мало. Однако

по методу фотохимического последействия определялась константа скорости взаимодействия макрорадикалов (низкомолекулярные радикалы, первичные или присоединившие лишь несколько звеньев полимера к этому времени успели либо вырасти, либо погибнуть). Константа скорости обрыва, определенная по методу начальной нестационарной кинетики, когда первичные и низкомолекулярные радикалы присутствуют в системе во время измерения, имеет значительно большие значения [9].

В случае полимеризации в вязких средах при больших степенях конверсии мономера концентрация свободных радикалов определяется, по-видимому, взаимодействием макрорадикалов с первичными или низкомолекулярными радикалами [10, 11]. Так, например, в случае радиационной полимеризации стирола в блоке по достижении 60% конверсии имеет место возрастание скорости полимеризации примерно в 5 раз при одновременном возрастании молекулярного веса от  $3 \cdot 10^5$  до  $6 \cdot 10^5$  [12]. Согласно [13]

$$\frac{v_x P_x}{v_0 P_0} = \frac{k_{o_0}}{k_{o_x}} \quad (1)$$

где  $v_0$  и  $v_x$  — скорость полимеризации при конверсии 0 и  $x\%$  соответственно,  $P_0$  и  $P_x$  — степени полимеризации при конверсии 0 и  $x\%$ ,  $k_{o_0}$  и  $k_{o_x}$  — константы скорости обрыва при 0 и  $x\%$  конверсии. Подставляя отношение скоростей и молекулярных весов, получим  $k_{o_0}/k_{o_x} = 10$  вместо  $10^2 - 10^4$ , как принимается в работе [4].

В случае эмульсионной полимеризации следует рассмотреть вопрос о том, успеет ли первичный радикал вырасти до достаточно больших размеров, чтобы константы скорости обрыва снизились во много раз, и тогда число радикалов в частице определялось бы по Штокмайеру, прежде чем произойдет обрыв с макрорадикалом. Сопоставим время, необходимое первичному радикалу, попадающему в латексную частицу, для реакции с макрорадикалом, имеющимся в частице, с временем присоединения радикалом одного мономерного звена. При этом будем считать, что константы скорости роста и обрыва такие же, как и для разбавленных растворов, а константа диффузии первичного радикала на порядок ниже, чем для разбавленных растворов [14].

Рассмотрим эмульсионную полимеризацию стирола. Сопоставление проведем тремя способами.

1. При  $50^\circ$   $k_o = 1,12 \cdot 10^8$ , а  $k_p = 2,07 \cdot 10^2$  л/моль·сек [15]. Скорости обрыва  $v_o$  и роста  $v_p$  цепи на первичном радикале в латексной частице определяются уравнениями

$$v_o = k_o' [R_n] [R_m] \quad (2)$$

$$v_p = k_p' [R_n] [m], \quad (3)$$

где  $[R_n]$  и  $[R_m]$  — концентрации первичных радикалов и макрорадикалов в частице в моль/л,  $k_o'$  и  $k_p'$  — константы скорости присоединения молекулы мономера к первичному радикалу и обрыва соответственно.

Если  $v_o/v_p > 1$ , то обрыв произойдет раньше, чем присоединится первое мономерное звено

$$v_o/v_p = k_o' [R_m]/k_p' [m] \quad (4)$$

Примем, что  $k_o' = k_o$  и  $k_p' = k_p$ . Так как в уравнение (4) входит отношение  $k_o'/k_p'$ , то возможное отличие в реакционной способности первичного радикала и макрорадикала существенно не скажется на расчете.  $[m]$  для эмульсионной полимеризации стирола  $\sim 6$  моль/л. Найдем максимальное значение радиуса частицы  $r_{kp}$ , при котором обрыв произойдет раньше, чем присоединение мономерного звена

$$[R_m] = \frac{1000}{N_A \cdot 3\pi r_{kp}^3}, \quad (5)$$

где  $N_A$  — число Авогадро.

Подставляя значение  $[R_m]$ ,  $k_o$  и  $k_p$  в уравнение (4), найдем  $r_{kp}^3 = 4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3$  и  $r_{kp} = 340 \text{ \AA}$ . Критический объем частицы  $v_{kp} = \frac{4}{3}\pi r_{kp}^3 = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$ .

2. Найдем  $r_{kp}$ , исходя из газокинетической теории. Время присоединения мономерного звена

$$\tau = 1/k_p [m] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$$

Найдем объем, который описывает первичный радикал, имеющий молекулярный вес 100 за время  $\tau$ . Пусть сечение цилиндра, описываемого первичным радикалом, равно  $10 \text{ \AA} = 10^{-15} \text{ см}^2$ . Скорость движения молекулы согласно кинетической теории газов равна

$$g = \sqrt{3kT / [M]}, \quad (6)$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $[M]$  — масса радикала, равная  $100/6 \cdot 10^{23}$ . Подставляя значения  $k$ ,  $[M]$  и  $T$ , найдем для  $50^\circ$   $g = 2,85 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $V_{kp} = Sg\tau = 2,3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3$ . Если к реакции обрыва ведет лишь  $e^{E/kT}$  соударений, то для  $E = 1500 \text{ кал/моль}$  найдем [15]  $V_{kp} = 2,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$ . Откуда  $r_{kp} = 830 \text{ \AA}$ .

3. Найдем  $r_{kp}$ , исходя из теории абсолютных скоростей реакций. В этом случае диффузия осуществляется перемещением молекулы в свободном объеме жидкости из одного равновесного положения в другое [16]. Коэффициент диффузии определяется уравнением

$$D = \lambda^2 v, \quad (7)$$

где  $\lambda$  — расстояние между двумя равновесными положениями,  $v$  — частота перехода из одного равновесного положения в другое. Расстояние между двумя «дырками» равно размеру молекулы мономера или длине мономерного звена. Значение  $\lambda$  найдем из молекулярного объема стирола, равного  $100 \text{ см}^3$

$$\lambda = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

Согласно [14],  $D$  бензола в растворе полизобутилена в бензole равен  $0,68 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ , что в 10 раз ниже коэффициента самодиффузии в чистом бензole ( $5,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ). Считая, что  $D$  бензола в 60%-ном растворе полимера близок к  $D$  стирола в латексной частице, найдем

$$v = 2 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$$

За время  $\tau = 8 \cdot 10^{-4}$  произойдет  $v\tau = 1,6 \cdot 10^6$  перескоков.

Если при каждом перескоке первичный радикал вступает в контакт с новой молекулой стирола или новым мономерным звеном, то за время  $\tau$  первичный радикал вступит в  $v\tau$  контактов с мономерными звеньями полимера или мономерными молекулами. Таким образом, первичный радикал встретит макрорадикал, находящийся в частице, содержащей  $v\tau$  мономерных молекул или звеньев. Если молекулярный вес звена  $M = 100$  и удельный вес частицы близок к 1, то

$$V_{kp} = M\tau v / N_A = 2,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \quad (8)$$

Откуда  $r_{kp} = 400 \text{ \AA}$ . Так как для осуществления перехода частицы из одного положения в другое необходима энергия активации диффузии, близкая или большая энергии активации обрыва двух радикалов, то первичный радикал, попав в «дырку», соседнюю с макрорадикалом, прореагирует с ним раньше, чем приобретет энергию, достаточную для выхода из дырки. Поэтому в данном случае нет необходимости учитывать энергию активации реакции обрыва. Учет реакции обрыва привел бы к уменьшению  $r_{kp}$  в 2 раза.

Таким образом, рассчитанный тремя независимыми способами радиус латексной частицы, при котором обрыв макрорадикала и первичного радикала произойдет раньше, чем акт присоединения одной молекулы моно-

мера к первичному радикалу, совпадает по порядку величины и составляет 300–800 Å. Следует учитывать, что низкомолекулярный радикал, образующийся при присоединении к первичному нескольких молекул мономера, обладает еще достаточно большим коэффициентом диффузии, и поэтому радиус латексной частицы, для которой вклад реакции роста одновременно двух и более радикалов мал, значительно больше рассчитанной величины.

В наиболее распространенных случаях диаметр латексной частицы не превосходит 1000 Å. Концентрация макрорадикалов для таких частиц равна  $[R_m] = 3 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Для расчета вклада реакции роста двух и более радикалов в частице одновременно необходимо задаться функцией, определяющей зависимость константы скорости обрыва от размера низкомолекулярного радикала. Пусть, например, константа скорости обрыва  $k_{ot}$  вначале падает со временем по экспоненциальному закону в  $10^4$  раз и затем остается постоянной

$$k_q = k_o [e^{-bt} + 10^{-4}] \quad (9)$$

Согласно [17], коэффициент диффузии молекулы полистирола перестает зависеть от длины цепи при степени полимеризации 100. В соответствии с этим примем  $b = 100 \text{ сек}^{-1}$ . Скорость обрыва упадет в  $10^4$  раз за время  $\approx 0,1$  сек., что соответствует присоединению  $\sim 100$  молекул мономера к первичному радикалу.

Среднее значение константы обрыва за время жизни радикала  $t_{\infty}$  составит

$$\bar{k}_{ot} = \int_0^{t_{\infty}} k_{ot} dt / t_{\infty} = 10^{-2} k_o + 1/t_{\infty} - e^{-100t_{\infty}}/t_{\infty} \quad (9')$$

Время жизни свободного радикала

$$t_{\infty} = 1 / \bar{k}_{ot} [R_m] \quad (10)$$

Подставляя в (10) значение  $\bar{k}_{ot}$  из (9'),  $b = 100$  и  $[R_m] = 3 \cdot 10^{-6}$  моль/л, получим

$$3,36 \cdot 10^{-2} t_{\infty} + 2,36 - 3,36 e^{-100t_{\infty}} = 0 \quad (11)$$

Пренебрегая первым членом при малых  $t_{\infty}$ , найдем  $t_{\infty} = 4 \cdot 10^{-3}$  сек., т. е. обрыв произойдет за время, равное присоединению 4–5 молекул мономера к первичному радикалу.

Во всех расчетах принималось, что полимеризация протекает во всем объеме частицы. Если в соответствии с [2, 3] принять, что полимеризация протекает на поверхности частицы, то вклад реакции в присутствии двух радикалов в частице одновременно будет еще меньше, так как в этом случае сокращается реакционный объем, а коэффициент диффузии на поверхности выше, чем в объеме.

В расчетах принималось также, что первичный радикал, попадающий из водной фазы в частицу, имеет молекулярные размеры.

Многие исследователи считают, что в случае инициирования реакции полимеризации ион-радикалами при использовании эмульгаторов, создающих на частице заряд, одинаковый с ион-радикалом (анионогенные эмульгаторы при инициировании персульфатом), в частицу могут попадать лишь олигомеры. Так, согласно [18], при инициировании эмульсионной полимеризации метилметакрилата (ММА) персульфатом в присутствии анионного эмульгатора ион-радикалу для соударения с латексной частицей необходимо преодолеть энергетический барьер 30000 кал/моль. В отсутствие энергетического барьера при концентрации латексных частиц  $1,8 \cdot 10^{14}$  частиц/см<sup>3</sup> и диаметре их  $6,8 \cdot 10^{-6}$  см, время, необходимое для соударения радикала с частицей, составит  $2,9 \cdot 10^{-6}$  см. Время присоединения одного мономерного звена к ион-радикалу в водном растворе составит

$$1/k_p [m_{H_2O}] = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ сек.}, \quad (12)$$

где  $[m_{H_2O}]$  – растворимость мономера в воде в моль/л. В отсутствие энергетического барьера за время присоединения одного мономерного звена произойдет  $10^4$  соударений радикала с латексной частицей. При высоте энергетического барьера в 30000 кал/моль число соударений уменьшится в  $e^{30000/kT} \approx 10^{22}$  раз, таким образом, прежде чем произойдет захват радикала частицей, может произойти много актов присоединения мономерных звеньев к ион-радикалу в воде. Однако авторы принимают неоправданно высокое значение энергетического барьера. Согласно уравнению Больцмана [16], концентрация отрицательных ионов  $n_-$  в объеме раствора с потенциалом  $\psi$  равна

$$n_- = n_0 e^{z\Phi e/kT},$$

где  $n_0$  – концентрация ионов в растворе,  $e$  – заряд электрона,  $z$  – валентность иона,  $\Phi$  – потенциал в данной точке.

В случае ион-радикала  $SO_4^{2-}$  валентность  $Z = 1$ , поверхностный потенциал латексных частиц  $\Phi$  обычно имеет величину порядка – 50–150 мв. При  $\psi = -150$  мв,  $T = 298^\circ K$

$$n_- = n_0 e^{-150e/kT} \approx n_0 \cdot 2,6 \cdot 10^{-3}$$

Таким образом, действие кулоновских сил отталкивания эквивалентно увеличению концентрации ион-радикалов в  $2,6 \cdot 10^{-3}$  раз. Время, необходимое для соударения ион-радикала с частицей, уменьшится в  $2,6 \cdot 10^{-3}$  раз и составит  $10^{-3}$  сек., т. е. за время присоединения одного мономерного звена MMA в водном растворе произойдет 29 соударений с латексной частицей. В случае полимеризации более гидрофобного мономера – стирола  $k_p = 44$  моль/л·сек,  $[m_{H_2O}] = 2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л [19]. Время присоединения мономерной молекулы к радикалу в водном растворе составит 9 сек. В этом случае за время присоединения одного мономерного звена к радикалу в водном растворе произойдет  $9 \cdot 10^3$  соударений ион-радикала с латексной частицей.

В пользу того, что наличие одноименного заряда снижает скорость взаимодействия не более чем в  $10^1$ – $10^3$  раз, свидетельствуют данные Натта, Симики и Хайона [20], изучавших методом импульсного радиолиза скорости рекомбинации радикалов алифатических кислот в водных растворах. Согласно их данным, константа скорости рекомбинации ион-радикалов одноосновных кислот лишь в несколько раз ниже константы скорости рекомбинации радикалов тех же кислот в недиссоцииированном состоянии. Константы скорости рекомбинации радикалов двухосновных кислот в диссоцииированном и недиссоцииированном состоянии отличаются примерно на два порядка. Так, для триметилуксусной кислоты при pH = 3 и 9 значения константы скорости рекомбинации равны  $1,3 \cdot 10^6$  и  $9,3 \cdot 10^8$  моль/л·сек соответственно. Для гликолевой кислоты значения констант скоростей рекомбинации при pH = 1, 7,2 и 13 (радикалы  $HO-\overset{\cdot}{C}-COOH$ ,  $HO-\overset{\cdot}{C}COO^-$  и

$-O-\overset{\cdot}{C}-COO^-$ ) равны  $1,1 \cdot 10^6$ ,  $8,5 \cdot 10^8$  и  $1,5 \cdot 10^7$  моль/л·сек соответственно.

Таким образом, в латексную частицу попадает первичный радикал. Отметим, что если бы в частицу мог попасть только олигомерный радикал, то инициирование ион-радикалами эмульсионной полимеризации стирола было бы невозможно, так как радикалы гибли бы в воде вследствие рекомбинации значительно раньше, чем происходило присоединение молекулы стирола к макрорадикалу.

О месте протекания реакции роста цепи в частице. Одним из основных вопросов в теории эмульсионной полимеризации является вопрос о месте протекания реакции роста цепи в частице. Между двумя наиболее распространенными теориями (Медведева [2, 3] и Смита – Эварта [1]) имеются

**расхождения.** Согласно теории Смита – Эварта, реакция роста протекает в объеме полимерно-мономерной частицы, тогда как в соответствии с теорией Медведева реакция роста протекает на поверхности частицы в адсорбционных слоях эмульгатора. В настоящее время не имеется достаточно надежных данных, позволяющих сделать однозначный выбор между этими двумя точками зрения. Однако имеется ряд случаев, когда можно утверждать, что полимеризация протекает на поверхности частиц. Во-первых, это эмульсионная полимеризация мономеров, не растворимых в собственном полимере (винилфторид, этилен, тетрафторэтилен, акрилонитрил). Во-вторых, полимеризация спивающихся мономеров (сополимеризация бутилакрилата и бутилендиакрилата [21]). Действительно, равновесная концентрация мономера в ячейке сетки будет определяться помимо прочих факторов (параметр взаимодействия полимера и мономера  $\chi$ , температура, радиус кривизны частицы, поверхностное натяжение на границе раздела частица – вода) степенью натяжения полимерных цепей между узлами сетки. По мере полимеризации растворенного в ячейке мономера и набухания вновь образовавшегося полимера новыми порциями мономера степень натяжения полимерных цепей, образовавших первоначальную ячейку, будет нарастать и концентрация мономера соответственно падать. Концентрация мономера на поверхности частицы в ходе полимеризации изменяться не будет (не считая изменений, связанных с увеличением радиуса кривизны частицы и повышением поверхностного натяжения, практически компенсирующих друг друга [7]). Поэтому концентрация мономера на поверхности частицы будет превосходить концентрацию мономера в объеме, вследствие чего растущий конец полимерной цепи будет находиться преимущественно на поверхности частицы. При эмульсионной полимеризации мономеров, частично растворимых в собственных полимерах (винилхлорид, винилиденхлорид), первоначальный предельно набухший полимер можно рассматривать, по-видимому, как аналогичный предельно набухшей сетке спитого полимера. Поэтому и в этом случае можно ожидать установления градиента концентраций мономера в латексной частице и преимущественной полимеризации на ее поверхности.

Следует отметить, что при прививке мономера на спитые системы и волокна рассмотренное явление также должно иметь место, так что преимущественная прививка на поверхности должна существовать не только вследствие действия кинетического (медленная диффузия мономера в глубь волокна или пленки), но и вследствие термодинамического фактора (градиент равновесной концентрации мономера по толщине материала). В случае полимеризации мономеров, неограниченно растворяющихся в собственных полимерах, имеются некоторые факторы, способствующие протеканию реакции преимущественно на поверхности частицы. В случае неспитых полимеров концентрация полимерных сегментов на поверхности частицы определяется энергией адсорбции сегментов на поверхности латексной частицы и уменьшением конформационной энтропии макромолекулы при выходе ее сегментов на поверхность. Если энергия адсорбции сегментов на поверхности раздела фаз частица – вода мала или равна энергии адсорбции мономерных молекул, то концентрация сегментов будет определяться уменьшением конформационной энтропии макромолекулы. Уменьшение числа конформаций макромолекул на поверхности по сравнению с объемом определяется ограничением поверхностью раздела объема, в котором может располагаться макромолекула. Так, для случая гибкой макромолекулы, закрепленной концом на поверхности раздела, уменьшение конформационной энтропии рассчитано Бреслером и др. [22] с использованием метода квазирешетки,  $\Delta S = k \bar{l}$ , где  $\bar{l}$  – число сегментов цепи. Отношение концентрации сегментов макромолекулы в объеме и на поверхности соответственно равно

$$w_0/w_n = e^{\frac{-\Delta U - T \Delta S}{kT}},$$

где  $\Delta U$  — энергия адсорбции сегментов на поверхности, если  $\Delta U = 0$ , то

$$w_0/w_n = e^{\frac{T_k \sqrt{t}}{kT}} = e^{\sqrt{t}}$$

Таким образом, концентрация полимерных сегментов на поверхности латексной частицы значительно меньше, а мономера значительно больше, чем в объеме частицы. Предположение об образовании концентрационного градиента мономера в латексной частице в процессе полунепрерывной эмульсионной полимеризации стирола сделано в работе [23].

При рассмотрении процесса роста цепи в эмульсионной полимеризации следует учитывать также возможное средство свободных радикалов к воде и ионам эмульгатора, расположенным в двойном электрическом слое на поверхности раздела латексная частица — вода. Нам не удалось, к сожалению, найти в литературе данных об энергии средства свободных радикалов к воде или данных о дипольных моментах и поляризуемости свободных радикалов. Однако можно ожидать, что наличие неспаренного электрона будет способствовать появлению большего дипольного момента и большей поляризуемости свободных радикалов по сравнению с их «мертвыми» аналогами. В этой связи интересно отметить резкое обратимое возрастание тангенса угла диэлектрических потерь политетрафторэтилена во время облучения в вакууме, свидетельствующее, по-видимому, о чрезвычайно больших значениях дипольного момента перекисных радикалов политетрафторэтилена, возникающих за счет окисления радикалов растворенным в тетрафторэтилене кислородом [24, 25]. Возможна также специфическая сольватация свободных радикалов за счет образования водородных связей с растворителем. Так, согласно [26], энергия гидратации перекисных радикалов, образующихся при окислении метилэтилкетона в воде, 4,8 ккал/моль.

Спектры ЭПР замороженных растворов глицерина в воде свидетельствуют о расположении свободных радикалов в месте наибольшей неоднородности матрицы (грани кристаллов, нарушения решетки и т. д.) [27].

Все это позволяет предположить, что возможна преимущественная адсорбция растущих концов макромолекул на поверхности раздела и протекание реакции роста на поверхности латексных частиц даже в случае эмульсионной полимеризации мономеров, растворимых в собственных полимерах.

В пользу этого свидетельствует ряд случаев влияния вида эмульгатора, pH среды и некоторых добавок (нерастворимых в полимере) на степень стереорегулярности образующихся полимеров: это образование стереорегулярного поли-ММА в присутствии катионоактивных эмульгаторов в щелочной среде [27] и образование *транс*-полибутиадиена в присутствии солей родия, а также хелатных комплексов металлов переменной валентности [29, 30]. По-видимому, эти вещества способствуют образованию стереорегулярных полимеров, воздействуя на акт присоединения мономера к макрорадикалу. Так как эмульгатор, гидроксильные ионы, соли родия и хелатные комплексы металлов переменной валентности могут оставаться лишь на поверхности латексной частицы, то образование стереорегулярных полимеров под действием этих веществ возможно лишь в том случае, когда рост полимерной молекулы происходит на поверхности частицы.

Одним из способов получения ударопрочного полистирола является эмульсионная полимеризация стирола на затравке из каучуковых латексов [31].

Рост цепи полистирола происходит в этом случае, по-видимому, на поверхности латексной частицы, вследствие чего образуется микрогетерогенная смесь каучука и полистирола, обладающая ударопрочными свойствами. Если бы рост полимерной цепи полистирола проходил в объеме латексной частицы, то получалась бы гомогенная смесь каучука и полистирола, не обладающая заметными ударопрочными свойствами.

**О взаимодействии радикалов, находящихся в различных латексных частицах.** Согласно теории Медведева [23], эмульсионная полимеризация протекает в адсорбционных слоях эмульгатора, причем процесс можно рассматривать как квазигомогенный. Основываясь на этом, некоторые исследователи [32] считают, что между свободными радикалами, находящимися в разных латексных частицах, может иметь место взаимодействие, приводящее к гибели радикалов путем их рекомбинации или диспропорционирования.

В подтверждение этой точки зрения ссылаются на данные [33] о падении скорости полимеризации в расчете на одну частицу при концентрации латексных частиц больше  $5 \cdot 10^{14} \text{ мл}^{-1}$ . Однако в случае радиационной эмульсионной полимеризации стирола скорость на одну частицу остается постоянной вплоть до концентрации частиц  $10^{16} \text{ мл}^{-1}$  [34]. По-видимому, падение скорости на одну частицу при большой концентрации частиц в работе [33] связано с передачей цепи на инициатор.

Протекание эмульсионной пост-полимеризации стирола и ММА до полного исчерпания мономера [35, 36] однозначно свидетельствует об отсутствии взаимодействия между свободными радикалами, находящимися в разных латексных частицах. В противном случае пост-полимеризация должна была бы прекратиться вскоре после прекращения инициирования.

### Выводы

1. Высокая вязкость латексной частицы не оказывает существенного влияния на константу скорости обрыва цепи, поскольку в реакции обрыва принимает участие первичный или низкомолекулярный радикал. Средняя концентрация радикалов в латексной частице в отсутствие реакции передачи цепи близка к 0,5.

2. Наиболее вероятным местом протекания реакции полимеризации в латексной частице является поверхность латексной частицы. Этому способствует градиент концентрации мономера в частице и, возможно, адсорбция растущего конца полимерной цепи на границе раздела органической и водной фаз.

3. Между свободными радикалами, находящимися в разных латексных частицах, сколько-нибудь заметное взаимодействие не имеет места.

4. В случае эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров, инициированной водорастворимыми инициаторами, в мицеллу или латексную частицу попадает первичный радикал, даже если реакция инициируется ион-радикалом, имеющим знак заряда, одноименный с латексной частицей.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
3 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Smith, R. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.
2. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, Проблемы Физической химии, вып. 1, изд-во «Наука», 1958.
3. С. С. Медведев, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 5.
4. W. Stockmeyer, J. Polymer Sci., 24, 314, 1957.
5. B. M. E. Van der Hoff, J. Polymer Sci., 33, 487, 1958.
6. H. Hergens, E. Köhnelein, Z. Elektrochem., 64, 1199, 1966.
7. J. L. Gardon, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2853, 1968.
8. S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1339, 1961.
9. J. Hughes, A. North, Trans. Faraday Soc., 60, 960, 1964.
10. P. E. M. Allen, C. R. Patrik, Makromolek. Chem., 48, 89, 1961.
11. M. G. Baldwin, J. Polymer Sci., A1, 3209, 1963.
12. A. Schapiro, Radiation Chemistry of Polymer Systems, N. Y., 1962.
13. Г. Гладышев, К. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, изд-во «Наука», 1968.

14. B. D. Boss, E. O. Stejcal, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1501, 1967.
  15. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 113.
  16. С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 494.
  17. S. W. Benson, A. M. North, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 935, 1961.
  18. R. M. Fitch, M. B. Prensoil, *J. Polymer Sci.*, **C27**, 95, 1969.
  19. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, изд-во «Химия», том I, 1965, гл. 2.
  20. P. Natta, M. Simic, F. Hayon, *J. Phys. Chem.*, **73**, 4207, 1969.
  21. J. L. Gardon, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-1, 2851, 1968.
  22. С. Е. Бреслер, М. И. Мосевичкий, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., **3**, 820, 1961.
  23. J. J. Kraeler, H. Naidus, *J. Polymer Sci.*, **C27**, 207, 1969.
  24. В. К. Матвеев, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед. **B12**, 31, 1970.
  25. I. K. Miles, D. M. Newell, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 483, 1965.
  26. Г. Е. Зайков, З. К. Майзус, И. М. Эмануэль, Ж. теор. и экспер. химии, **3**, 612, 1967.
  27. В. К. Ермолаев, А. Д. Милов, В. А. Толкачев, Химия высоких энергий, **3**, 224, 969.
  28. С. И. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **7**, 1973, 1965.
  29. R. E. Rinehart, H. P. Smith, H. S. Witt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4864, 1961.
  30. F. G. Kassing, H. Haarmann, H. Reis, C. Berding, *Angew. Chemie*, **77**, 322, 1965.
  31. H. Willersinn, *Makromolek. Chem.*, **101**, 296, 1967.
  32. Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Докл. АН СССР, **187**, 368, 1969.
  33. W. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3695, 1948.
  34. В. И. Луховицкий, В. В. Поликаров, А. М. Лебедева, Р. М. Лагуцева, А. М. Смирнов, К. Г. Глазкова, В. Л. Карпов, Симпозиум по эмульсионной полимеризации промышленно важных мономеров и пленкообразованию из латексов, получаемых на их основе, Москва, 1970.
  35. В. И. Луховицкий, В. В. Поликаров, А. М. Лебедева, Р. М. Лагуцева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **B10**, 252, 1968.
  36. В. И. Луховицкий, В. В. Поликаров, А. М. Лебедева, Р. М. Лагуцева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **A10**, 835, 1968.
- 

## SOME PROBLEMS OF THE EMULSION POLYMERIZATION THEORY

*V. I. Lukhovitskii*

### Summary

Investigation of some problems of the theory of emulsion polymerization of hydrophobic monomers has shown that the disappearance of radicals in a latex particle occurs in compliance with the Smith—Evart theory, by reaction of primary radical with macroradical. In this case the enhanced viscosity of a latex particle does not affect significantly the termination rate constant. The most likely site for the chain propagation reaction to occur is the latex particle surface, at it follows from Medvedev's theory. The radicals in different latex particles do not interact. The value of electrostatic repulsion between the primary ion-radical and the charged latex particle of the same sign is not sufficiently large to prevent entry of this radical into the latex particle.