

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:542.952

К ТЕОРИИ ПЕРВОЙ СТАДИИ «ИДЕАЛЬНОЙ» ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*B. И. Луховицкий, B. B. Поликарпов, A. M. Лебедева,
B. L. Карпов*

Предложен вариант теории первой стадии «идеальной» эмульсионной полимеризации, учитывающий конечную вероятность выхода низкомолекулярного свободного радикала из мицеллы и латексной частицы, позволяющий объяснить прекращение нарастания скорости полимеризации задолго до исчерпания мицеллярного эмульгатора. Найденная из эксперимента величина отношения вероятностей того, что низкомолекулярный свободный радикал останется в мицелле и латексной частице соответственно не превышает 0,1.

В работах [1, 2] показано, что вероятность выхода из латексной частицы α_L свободного радикала, образующегося вследствие реакции передачи цепи на мономер или низкомолекулярный передатчик цепи, мала. Так, в случае эмульсионной полимеризации (ЭП) хлористого винила α_L для мономерного радикала равна 0,1 [1].

Вероятность выхода из полимерно-мономерной частицы полистирола радикала CCl_3 , равна $3 \cdot 10^{-2}$ [2], тогда как время «свободной» диффузии низкомолекулярного радикала составляет 10^{-5} сек., что на два порядка меньше времени присоединения одной молекулы стирола к свободному радикалу.

Для объяснения этого несоответствия было сделано предположение о наличии энергетического барьера (работы выхода), препятствующего свободному выходу низкомолекулярного радикала из латексной частицы. Была определена высота этого барьера E для CCl_3 , равная 5,6 ккал/моль.

Однако те же рассуждения, которые были приведены при рассмотрении судьбы свободного радикала, образующегося при реакции передачи цепи, могут быть приведены при рассмотрении судьбы любых низкомолекулярных радикалов в латексной частице, в том числе образовавшихся в ней при разложении маслорастворимого инициатора или при попадании из водной фазы. И в этом случае величина α_L при отсутствии энергетического барьера должна быть близка к единице, тогда как, согласно общепринятым теоретическим представлениям и экспериментальным данным (в частности, среднее содержание свободных радикалов в частице \bar{r} близко к 0,5), $\alpha_L \ll 1$.

В работах [3, 4] предположение о наличии энергетического барьера, препятствующего выходу низкомолекулярного свободного радикала из латексной частицы и мицеллы, было учтено при рассмотрении кинетики первой стадии идеальной [5] эмульсионной полимеризации.

Согласно [4], вероятность выхода низкомолекулярного свободного радикала из мицеллы $\alpha_m \gg \alpha_L$. Это позволило объяснить наблюдаемое экспериментально установление постоянной скорости ЭП стирола задолго до исчерпания свободного эмульгатора и зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора практически с самого начала процесса полимеризации [6–10].

Брайтенбах и Эдельхайзер для объяснения отсутствия ускорения реакции на первой стадии ЭП стирола предположили возможность перехода в обоих направлениях низкомолекулярных радикалов между мицеллярно-латексной и водной фазами [7]. Однако выход свободных радикалов в водную фазу скажется на числе частиц, образующихся на первой стадии ЭП лишь при неравенстве α_m и α_l .

В настоящем сообщении приводятся дополнительные соображения в пользу выдвинутых в [3, 4] предположений и приводится расчет первой стадии «идеальной» ЭП с учетом различия α_m и α_l .

Если предположить, что природа энергетического барьера, препятствующего выходу низкомолекулярного свободного радикала из мицеллы, та же, что и в случае диффузии молекулы органического вещества из мицеллы в воду (разность теплот растворения в органической и водной фазе, межфазное сопротивление на границе мицелла — вода), то для оценки α_m можно воспользоваться данными о времени пребывания молекулы бензола в мицелле додецилсульфата натрия, равном 10^{-4} сек. [12]. Время присоединения молекулы стирола к свободному радикалу в мицелле 10^{-3} сек., откуда $\alpha_m \approx 10^{-1}$.

Следует отметить, что сопоставление низкомолекулярного радикала с молекулой бензола предполагает достаточно малые размеры свободного радикала. Однако авторы [13] считают, что если латексная частица и возникающий в воде радикал одноименно заряжены, то в частицу попадает лишь олигомерный радикал, так как первичный радикал не в состоянии преодолеть барьер, обусловленный силами электрического отталкивания и гидратацией радикала. Фитч [13] приводит необоснованно высокую величину барьера ($\sim 30\,000$ ккал/моль). Так как поверхностный потенциал частицы имеет величину $50\text{--}150$ мэ, то величина барьера, обусловленная кулоновским отталкиванием, для однозарядного ион-радикала SO_4^- составит для 298°K $1,2\text{--}3,6$ ккал/моль, что приведет к возрастанию времени соударения радикала с частицей в $75\text{--}300$ раз. Согласно [13], в отсутствие барьера время соударения с латексной частицей (при концентрации латексных частиц $1,8 \cdot 10^{14}$ в см^3 и их диаметре $6,8 \cdot 10^{-8}$ см) составит $2,9 \cdot 10^{-6}$ сек., т. е. при наличии кулоновского отталкивания время соударения радикала с частицей составит $2 \cdot 10^{-5}\text{--}10^{-3}$ сек.

Время присоединения молекулы стирола к свободному стирольному радикалу в насыщенном водном растворе составляет 5–10 сек. Таким образом, в частицу попадает радикал, содержащий не более одного стирольного звена.

В соответствии с теорией Смита – Юэрта [14], развитой в [5, 15], при встрече свободного радикала с мицеллой происходит необратимый ($\alpha_m=0$) захват свободного радикала и полимеризация солюбилизированного в мицелле мономера с образованием полимерно-мономерной частицы. На протяжении почти всей мицеллярной стадии практически все свободные радикалы захватываются мицеллами. Таким образом, степень использования радикалов высока (к моменту исчезновения мицелл лишь 15–33% радикалов попадут в латексные частицы [5, 15]).

Следствием таких представлений должно быть на большей части первой стадии линейное нарастание скорости полимеризации и независимость скорости полимеризации от количества эмульгатора (при одинаковой скорости инициирования).

Оба эти положения на практике, как указывалось выше, не имеют места. Несоответствие выводов теории с экспериментом признает и Гардон [16].

Рассмотрим кинетику первой стадии аналогично Гардону [15], учтя дополнительно конечную вероятность выхода свободного радикала из мицеллы. Тогда вероятность захвата радикала мицеллами или латексными частицами пропорциональна произведению доли их поверхности в системе на вероятность остаться в частице ($1-\alpha_m$) и ($1-\alpha_l$ соответственно)

$$\frac{dN}{dt} = v \frac{S_m(1-\alpha_m)}{S_m(1-\alpha_m) + \sum c_i S_i(1-\alpha_i)}, \quad (1)$$

где N — концентрация латексных частиц, t — время, S_m — суммарная поверхность мицелл, c_i — концентрация латексных частиц, имеющих поверхность S_i , v — скорость инициирования, α_i — вероятность выхода низкомолекулярного радикала из частицы, диаметром l .

В табл. 1 приведены расчетные величины α_i для латексных частиц различного диаметра и значения $1-\alpha_m/1-\alpha_i=\beta$, рассчитанные аналогично

Таблица 1

Значения α_m , α_i и β для частиц различного диаметра

Время роста латексной частицы τ , сек.	$l \cdot 10^6$, см	α_i	β	Время роста латексной частицы τ , сек.	$l \cdot 10^6$, см	α_i	β
0	0,4	0,97	1	10	2,0	0,15	0,03
0,05	0,4	0,8	0,15	30	2,9	0,08	0,03
1	0,95	0,43	0,05	60	3,7	0,04	0,03
2	1,2	0,3	0,04				

[2, 3]. При этом принималось, что высота энергетического барьера, препятствующего выходу низкомолекулярного радикала из частицы и мицеллы, равна 5,6 ккал/моль, коэффициенты диффузии в мицелле и латексной частице равны 10^{-5} и 10^{-6} см 2 /сек соответственно [11], время присоединения к растущему концу цепи одного мономерного звена равно 10^{-3} сек., коэффициент набухаемости латексной частицы мономером $\varphi=2,5$.

Из таблицы видно, что значения $\alpha_i \ll 1$ уже через 1–2 сек. после начала роста частицы, тогда как продолжительность первой стадии составляет 10^2 – 10^3 сек., поэтому не будет большой ошибкой считать, что α_i мало меняется с размером частицы. Тогда, заменив α_i на α_n и разделив числитель и знаменатель в правой части уравнения (1) на $(1-\alpha_n)$, получим

$$\frac{dN}{dt} = v \frac{\beta(S-X)}{\beta S + X(1-\beta)} \quad (2)$$

где $X = \sum c_i S_i$; $S = S_m + X$ — поверхность мицелл эмульгатора в начале процесса.

Уравнение (2) совпадает с уравнением, предложенным Гардоном [14] при $\beta=1$.

Аналогично [15], поверхность частиц равна $k\tau^{2/3}$.

$$k = \left(\frac{3k_p[M]\varphi M}{dN_A} \right)^{2/3} \cdot (4\pi)^{1/6} = 4,85 \left(\frac{k_p[M]\varphi M}{dN_A} \right)^{2/3} \quad (3)$$

где k_p — константа скорости роста, моль·сек, $[M]$ — концентрация мономера в латексной частице, моль/л, M — молекулярный вес мономера, d — плотность полимерно-мономерной частицы, г·см $^{-3}$, N_A — число Авогадро; k — имеет смысл константы скорости роста поверхности латексной частицы.

Разобъем время роста частицы на n интервалов времени δ , тогда $n=\tau/\delta$. Поверхность частицы, возникшей в течение i -того интервала времени к окончанию n -го интервала будет равна

$$k[n\delta - (i-1)\delta]^{2/3} = k\delta^{2/3}(n+1-i)^{2/3} \quad (4)$$

Переходя к конечным разностям, вместо уравнения (2) получим для числа частиц, возникших в течение i -того интервала времени

$$\Delta N_i = \frac{v_{ii}\beta(S-X_{i-1})\delta}{\beta S + X_{i-1}(1-\beta)} \quad (5)$$

Суммарная поверхность к окончанию n -го интервала X_n с учетом выражений (4) и (5)

$$X_n = \sum_{i=1}^n a_i(n+1-i)^{2/3}, \quad (6)$$

где

$$a_i = \frac{Rk_b\beta(S-X_{i-1})}{\beta S + X_{i-1}(\beta-1)} = \Delta N_i k_b \quad (7)$$

$R=v_{ii}\delta$ и $k_b=k \cdot \delta^{2/3}$ – соответственно скорость инициирования и константа скорости роста поверхности частицы, отнесенные к интервалу времени δ . Общее количество частиц к n -му интервалу времени будет

$$N_n = \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{k_b} \quad (8)$$

Соотношение (6) имеет смысл при $X \leq S$.

При одних и тех же значениях $R \cdot k_b$ и при одинаковых i достигаются одинаковые значения X и N_i .

Изменение v_{ii} и k может быть компенсировано значением δ так, чтобы Rk_b и соответственно X_i и N_i сохранили свое прежнее значение.

Отсюда время достижения данной величины X

$$t_x \sim v_{ii}^{-0.4} k^{-0.6} \quad (9)$$

и

$$N_x \sim v_{ii}^{0.4} k_p^{-0.4} \quad (10)$$

Расчет по уравнению (6) приводит к завышению X и занижению N , так как предполагалось, что латексные частицы растут все время, начиная с момента их образования ($\bar{r}=1$).

Другим крайним случаем будет $\bar{r}=0.5$ (принимается мгновенный обрыв цепи при попадании второго свободного радикала в латексную частицу). В этом случае рост частицы будет осуществляться в течение времени 0.5τ , что эквивалентно уменьшению k_p в два раза.

Тогда

$$k = 3.06 \left(\frac{k_p[M]\phi M}{dN_A} \right)^{2/3} \quad (3a)$$

Отсюда с учетом уравнения (10) минимальное и максимальное значение N будут отличаться в $2^{0.4}$ (1.32) раза.

При $\beta \ll 1$ большая часть радикалов будет захватываться латексными частицами уже при небольшой степени исчерпания мицелл, поэтому ошибка будет меньше при $\bar{r}=0.5$.

При наличии в начале полимеризации затравки с общей поверхностью X_0 , объемом частицы V_0 и числом частиц N_0 первая стадия опишется уравнением

$$X_n = 3.06 \left(v_{ii} + \frac{k_p[M]\phi M}{dN_A} \right)^{2/3} N_0 + \sum_{i=1}^n a_i(n+1-i) \quad (11)$$

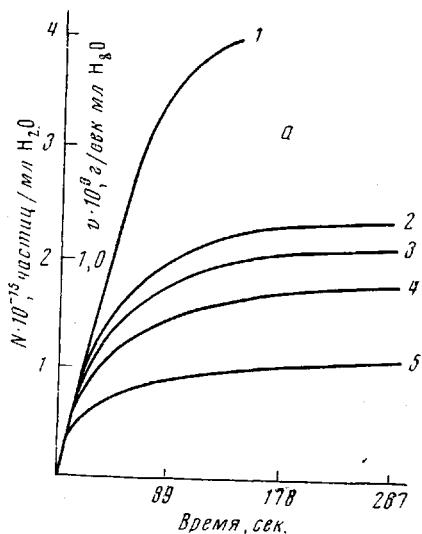
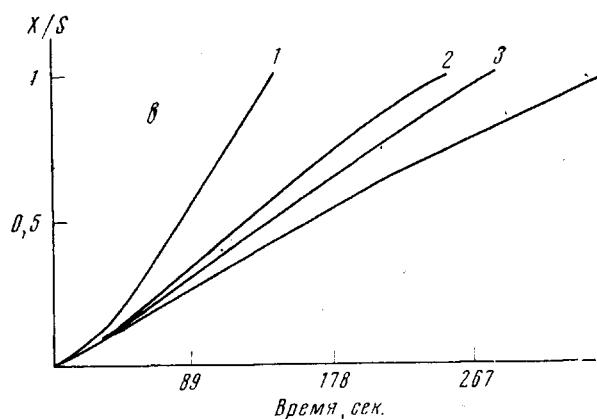
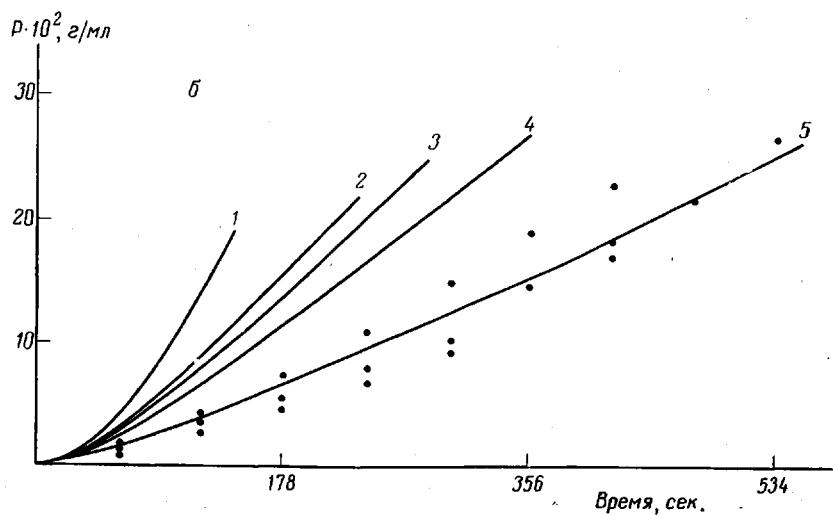


Рис. 1. Зависимость N , v (а); P (б) и X/S (в) от времени при $S=0,98 \cdot 10^{-5}$ см²/мл H₂O; $\beta=1$ (1); 0,1 (2); 0,07 (3); 0,04 (4) и 0,01 (5). Здесь на рис. 2, 3 $v_{\text{и}}=5 \cdot 10^{13}$ радикалов/сек·мл H₂O; $Rk_b=50$ радикалов/см²·мл H₂O, $k_p[M]=600$ сек⁻¹



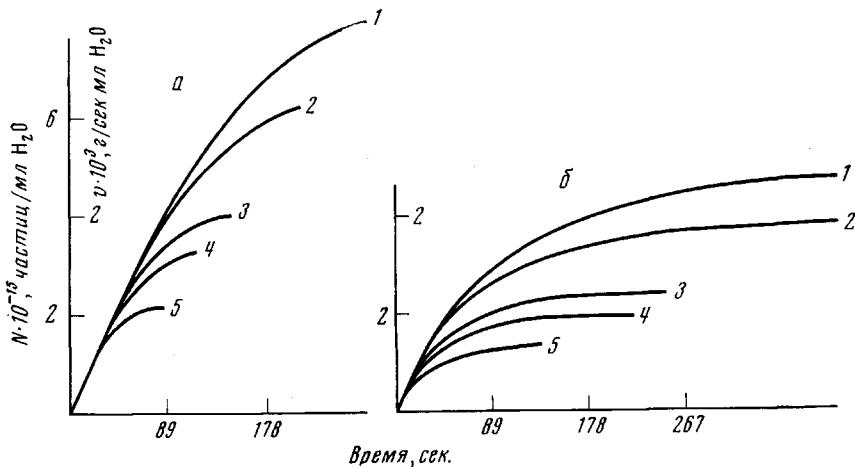


Рис. 2. Зависимости N и v от времени при $\beta=1$ (а) и $0,1$ (б), $S \cdot 10^{-5}=3,08$ (1);
2,03 (2); 0,98 (3); 0,7 (4) и $0,35$ (5) $\text{см}^2/\text{мл H}_2\text{O}$

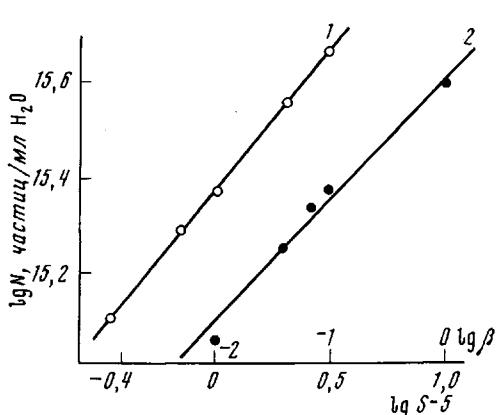


Рис. 3. Зависимости N от S (1) и β (2) при
 $\beta=0,1$ (1) и $S=0,98 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{мл H}_2\text{O}$ (2)

$+1-i$), а также X/S , соответствующее доле мицеллярного эмульгатора, адсорбированного на латексных частицах к данному моменту времени. Меняя значения δ при сохранении $Rk_b=\text{const}$, из a_i , Σa_i и $\Sigma a_i(n+1-i)$ рассчитывали число частиц \bar{N} , скорость полимеризации v и количество образовавшегося полимера P в зависимости от времени для различных значений v_n и k_p

$$v = \frac{k_p[M]M}{2N_A k_b} \sum_{i=1}^n a_i \quad (\text{с/мл H}_2\text{O} \cdot \text{сек}) \quad (12)$$

$$P = -\frac{k_p[M]M\delta}{2N_A k_b} \sum_{i=1}^n a_i (n+1-i) \quad (\text{с/мл H}_2\text{O}) \quad (13)$$

Таблица 2

Значения β , найденные из экспериментальных скоростей и концентрации латексных частиц
(Иницирование γ -облучением, 25°)

Опыт, №	Содержание стирола в эмульсии, об.%	$S \cdot 10^{-5}$	Мощность поглощенной дозы, рад/сек	$N \cdot 10^{-15}$	$v \cdot 10^5$	Значения β , рассчитанные	
						по N	по v
1	10	0,98	2,5	1,1	5,7	0,07	0,07
2	10	0,98	5,0	1,1	6,0	0,03	0,05
3	10	0,98	5,0	1,2	5,7	0,05	0,05
4	10	0,98	20,0	1,2	8,5	0,01	0,03
5	10	0,98	20,0	2,3	9,0	0,07	0,03
6	10	0,98	20,0	1,5	8,8	0,02	0,03
7	10	2,03	20,0	—	12,8	—	0,09
8	10	2,03	20,0	2,4	13,3	0,03	0,03
9	10	3,08	20,0	3,7	18,5	0,04	0,04
10*	20	0,35	7,5	—	4,8	—	0,07
11	20	0,70	7,5	—	6,7	—	0,07
12	20	0,98	7,5	—	7,9	—	0,07
13	20	2,03	7,5	—	1,1	—	0,05
14	20	3,08	7,5	—	1,4	—	0,03

* Опыты 10—14 по данным [18].

Таблица 3

Значения β , найденные из экспериментальных скоростей и концентрации латексных частиц
(Иницирование персульфатом калия)

Содержание стирола в эмульсии, об.%	$S \cdot 10^{-5}$	Концентрация $K_2S_2O_8$, %	$T, ^\circ C$	$N \cdot 10^{-15}$	$v \cdot 10^5$	Значения β , рассчитанные		Литература
						по N	по v	
10	0,56	$2 \cdot 10^{-2}$	40	0,11	1,1	0,04	0,04	[10]
25	0,27	$4,8 \cdot 10^{-3}$	50	—	0,9	—	0,1	[7]
25	0,56	$4,8 \cdot 10^{-3}$	50	—	1,4	—	0,07	[7]

Из рис. 1 видно, что нарастание скорости замедляется тем раньше, чем меньше β . Так, скорость достигает 80% от максимальной при степени исчерпания эмульгатора 51, 32 и 15% для $\beta=1, 0,1$ и 0,01 соответственно. Таким образом, при $\beta \ll 1$ скорость становится практически постоянной задолго до исчерпания мицеллярного эмульгатора в полном соответствии с экспериментом.

Из рис. 2 видно, что при $\beta=1$ скорости для разных значений S близки практически на всем протяжении первой стадии, тогда как при $\beta=0,1$ скорость изменяется с S задолго до окончания первой стадии.

Скорость полимеризации и число частиц (при одинаковых X/S) пропорциональны $\beta^{0,25}$ и $S^{0,6}$ (рис. 3, кривые 1, 2). Эти зависимости сохраняются при любых значениях S , β , k_b и R . Число частиц при $X/S=1$ удовлетворяет уравнению

$$N = \frac{v_n^{0,4} \cdot 0,49}{\left(\frac{k_p[M]\varphi M}{dN_A} \right)^{0,4}} S^{0,6} \beta^{0,25} \quad (14)$$

Уравнение (14) отличается от описанного в [15] сомножителем $\beta^{0.25}$ и численным коэффициентом, который в $2^{0.4}$ (1,32) раза больше, чем в [15]. (Гардон не учитывал реакцию обрыва в латексных частицах.) На рис. 1, б показаны значения P , полученные экспериментально в начале процесса ЭП до момента, соответствующего установлению постоянной скорости реакции. Условия эксперимента приведены в [18]. К сожалению, значительная величина относительной ошибки в определении P при малых значениях конверсии не позволяет однозначно определить величину β . Во всяком случае $\beta \leq 0,1$.

В табл. 2, 3 показаны значения β , найденные по экспериментальным скоростям и концентрациям латексных частиц, образующихся в процессе эмульсионной полимеризации стирола, при инициировании полимеризации γ -облучением и персульфатом калия соответственно. При расчете скорости инициирования принималось, что интенсивность облучения 1 рад/сек соответствует образованию $3 \cdot 10^{12}$ радикалов/сек·мл H_2O . В случае вещественного инициатора скорость рассчитывали по данным [7]. Как видно из табл. 2, 3, значения β лежат в пределах 0,04–0,1, что удовлетворительно совпадает с расчетной величиной (табл. 1).

Выражаем глубокую признательность А. И. Киреевой за составление программы и проведение расчетов на ЭВМ.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Луховицкий, А. М. Смирнов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A14, 202, 1972.
2. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A14, 426, 1972.
3. В. И. Луховицкий, А. М. Лебедева, В. В. Поликарпов, В. Л. Карпов, Тезисы Всесоюзной конференции по элементарным процессам, Москва, 1971.
4. В. И. Луховицкий, А. М. Лебедева, В. В. Поликарпов, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 7, 187, 1973.
5. Л. М. Письмен, С. М. Кучанов, Высокомолек. соед., A13, 1055, 1971.
6. J. W. Breitenbach, K. Kugner, H. Fritze, H. Tarnowski, Brit. Polymer J., 2, 13, 1970.
7. H. Edelhauser, J. W. Breitenbach, Makromolek. Chem., 44–46, 126, 1961.
8. K. Kugner, Makromolek. Chem., 114, 70, 1963.
9. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A10, 1297, 1968.
10. D. Robb, J. Polymer Sci., 7, A-1, 417, 1969.
11. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. А. Николаев, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., A13, 876, 1971.
12. T. Nakagawa, K. Togi, Kolloid. Z. und Z. für Polymere, 194, 143, 1964.
13. R. M. Fitch, M. B. Prentiss, J. Polymer Sci., C27, 95, 1969.
14. M. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.
15. J. L. Gardon, J. Polymer Sci., 6, A-1, 623, 1968.
16. J. L. Gardon, Brit. Polymer J., 2, 1, 1970.
17. J. L. Gardon, J. Polymer Sci., 6, A-1, 643, 1968.
18. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 4, 173, 1970.