

УДК 541.64:542.952

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
МОНОМЕРОВ — ПЕРЕДАТЧИКОВ ЦЕПИ

Луховицкий В. И.

На второй стадии эмульсионной полимеризации вклад в общую скорость реакции роста в частицах, содержащих одновременно два макрорадикала, в подавляющем большинстве случаев незначителен. Средняя концентрация свободных радикалов в латексной частице на второй стадии в присутствии передатчиков цепи, в частности мономеров — передатчиков, однозначно определяется соотношением скоростей процессов входа в частицу свободных радикалов, образующихся при инициировании, и выхода из частицы радикалов передачи. Скорость выхода из частицы радикалов передачи обратно пропорциональна радиусу частицы либо не зависит от него в зависимости от того, где протекает реакция роста: гомогенно в объеме частицы или на ее поверхности.

Наряду с вопросом о концентрации латексных частиц  $N$ , вопрос о среднем числе свободных радикалов на частицу  $\bar{r}$  является решающим для теории эмульсионной полимеризации. Величина  $\bar{r}$  определяется соотношением скоростей элементарных процессов входа и выхода радикалов из частицы и гибели радикалов в частице и водном растворе. При этом ряд положений теории, особенно при рассмотрении эмульсионной полимеризации в присутствии передатчиков цепи, остается дискуссионным.

**Скорость рекомбинации радикалов в частице.** В теории «идеальной» эмульсионной полимеризации принимается, что величина константы обрыва  $k_0$  в полимерно-мономерных частицах мало отличается от  $k_0$  для растворной полимеризации, и поэтому реакция обрыва двух радикалов в частице протекает практически мгновенно [1].

Однако высокая вязкость полимерно-мономерных частиц позволила ряду авторов [2—4] предположить, что два и более радикалов могут существовать в одной частице в течение заметного времени из-за снижения  $k_0$  в высоковязких средах.

Поскольку возможна реакция обрыва между имеющимися в частице макрорадикалом и низкомолекулярным радикалом, попадающим в частицу, со снижением  $k_0$  следует считаться лишь в тех случаях, когда за время существования двух радикалов в частице  $\tau_0$  низкомолекулярный радикал успевает присоединить несколько десятков молекул мономера, после чего его подвижность станет определяться кинематической вязкостью полимерно-мономерной частицы [5, 6]. В таблице приведены значения величины  $\gamma = k_p[M]/(k_0/V_0N_A)$ , равной отношению скорости роста ( $k_p[M]$ ) и скорости обрыва  $1/\tau_0 = k_0/V_0N_A$  для частиц разного размера для ряда мономеров, где  $k_p$  — константа скорости роста,  $[M]$  — концентрация мономера в латексной частице,  $V_0$  — объем латексной частицы,  $N_A$  — число Авогадро.

Из таблицы видно, что для частиц диаметром 10—20 нм, т. е. на мицеллярной стадии, в реакции обрыва принимают участие лишь низкомолекулярные радикалы. В случае хлористого винила и стирола это положение сохраняется и для частиц диаметром 50—150 нм, т. е. практически на всем протяжении эмульсионной полимеризации.

В случае винилацетата, метилметакрилата и акрилатов величина  $\gamma$  становится достаточно большой уже для частиц диаметром 50–100 нм. Таким образом, для этих мономеров реакция обрыва между достаточно малоподвижными радикалами в латексной частице может играть существенную роль, и необходимо считаться со снижением  $k_o$  в концентрированных растворах полимера в мономере. При эмульсионной полимеризации этих мономеров вторая стадия заканчивается (исчезают капли мономера) при конверсиях 40, 23 и 20% соответственно. При этих конверсиях относительное падение константы обрыва меньше 0,1 [9]. Сле-

Соотношение скорости роста и скорости обрыва радикалов в латексной частице

Мономер	$\frac{k_p}{k_o} \cdot 10^4$ (50°)	[M], моль/ л	$\gamma$					Лите- ратура	
			диаметр латексных частиц, нм						
			10	20	50	100	150		
Винилхлорид	0,55	3	0,0005	0,004	0,06	0,5	1,8	[7]	
Стирол	2	6	0,004	0,03	0,47	3,8	13	[8]	
Метилметакрилат	16	8	0,04	0,32	5	40	—	[8]	
Винилацетат	53,2	9	0,45	1,2	18	150	—	[8]	
Бутилакрилат *	62,7	6	0,12	0,95	14,7	118	—	[8]	
Метилакрилат	273	9	0,77	6,16	96	700	—	[8]	

\* При 25°.

довательно, на протяжении второй стадии считаться с гель-эффектом нет оснований. Если полимеризация проходит на поверхности частиц [10, 11], то объем зоны реакции значительно меньше, и вклад реакции роста в частицах, содержащих одновременно два и более радикалов, еще менее заметен. Вклад гель-эффекта также снижается в случае полимеризации в присутствии передатчиков цепи. Таким образом, в подавляющем большинстве случаев нет оснований считаться с гель-эффектом на второй стадии эмульсионной полимеризации.

**Средняя концентрация свободных радикалов в латексной частице при полимеризации мономеров — передатчиков цепи.** Расчет величины  $\bar{r}$  для эмульсионной полимеризации в присутствии передатчиков цепи (в частности, мономеров — передатчиков цепи) проведен в работах [12, 13]. Однако в этих расчетах не учитывали неодинаковую вероятность выхода низкомолекулярного радикала из «мертвой», не содержащей макрорадикал частицы  $\alpha$ , и из «живой» частицы, содержащей радикал  $\alpha_1$ .

Если считать, что после присоединения одного мономерного звена радикал не способен покинуть частицу, то

$$\alpha = \frac{k_d}{k_d + k_p[M]}, \quad (1)$$

где  $k_d$  — скорость выхода низкомолекулярного радикала из частицы,

$$\alpha_1 = \frac{k_d}{k_d + k_p[M] + k_o/V_o N_A}, \quad (2)$$

так как наряду с процессами диффузии из частицы и роста цепи может происходить реакция обрыва.

Проведя с учетом уравнений (1) и (2) расчет числа «живых» частиц  $N_1$  аналогично [12], найдем

$$N_1 = \frac{I(\delta+1)}{4a} \left[ \sqrt{1 + \frac{8aN\delta}{I(1+\delta)^2}} - 1 \right] \quad (3)$$

где  $I$  – скорость инициирования,  $N$  – число частиц в единице объема водной фазы,  $a$  – частота выхода радикала передачи из латексной частицы, равная  $\sum_i k_{\text{п}_i} [\Pi_i] \alpha_i$ , где  $i$  – индекс передатчика цепи,  $k_{\text{п}_i}$  – константа скорости передачи цепи,  $[\Pi_i]$  – концентрация передатчиков цепи.

Если в роли передатчика цепи выступает только мономер, то  $a = k_m [M] \alpha$ , где  $k_m$  – константа скорости передачи цепи на мономер. Величина

$$\delta = \frac{1-\alpha}{1-\alpha_1} \quad (4)$$

Если  $\alpha \ll 1$ , то  $\delta \rightarrow 1$ ,  $a \ll I/N$  и  $N_1 = N/2$ , т. е. реализуется второй случай теории Смита – Юэрта.

Если  $8aN \gg I$ , т. е. частота выхода из частицы радикалов передачи много больше частоты входа радикалов, образующихся при инициировании, то, пренебрегая единицей в подкоренном выражении и в квадратной скобке уравнения (3), получим

$$N_1 = \sqrt{\frac{IN\delta}{2a}} \quad (5)$$

Значение  $N_1$  в этом случае отличается от полученного в работе [12] в  $\sqrt{\delta}$  раз. Подставляя в уравнение (4) значения  $\alpha$  и  $\alpha_1$  из уравнений (1) и (2), найдем

$$\delta = \frac{k_p [M] V_0 N_A / k_0 + 1 - \alpha}{k_p [M] V_0 N_A / k_0 + 1} = \frac{\gamma + 1 - \alpha}{\gamma + 1} \quad (6)$$

Разница в вероятности выхода радикала из «мертвой» и «живой» частиц может проявляться лишь при достаточно больших  $\alpha$  и при малых  $\gamma$  одновременно. Для стирола  $\alpha$  мала и  $N_1 = 0,5 N$ , для винилацетата уже при диаметре частицы 50 нм  $\gamma = 18$  (см. таблицу) и  $\delta$  близко к 1 при любых значениях  $\alpha$ . Для винилхлорида  $\alpha \approx 0,1 - 0,15$  [12, 14] и минимальное значение  $\delta = 0,9 - 0,85$  (если принять  $\gamma = 0$ ), т. е. число «живых» частиц вследствие меньшей вероятности выхода из «живой» частицы, чем из «мертвой», снижается не более чем на 5–7 %. Следует учесть, что на мицеллярной стадии, когда  $\gamma < 1$ , этот эффект может иметь значение для мономеров с большим  $\alpha$ . В большинстве случаев (по крайней мере, для второй стадии) можно принимать  $\delta = 1$  и тогда

$$N_1 = \frac{I}{2a} \left( \sqrt{1 + \frac{2aN}{I}} - 1 \right) = \frac{I}{2k_m [M] \alpha} \left( \sqrt{1 + \frac{1 + 2k_m [M] \alpha N}{I}} - 1 \right) \quad (7)$$

Уравнение (7) совпадает с уравнением, найденным в работе [12]. Поскольку в системе имеются частицы, содержащие не более одного макрорадикала, средняя концентрация радикалов в частице

$$\bar{r} = \frac{N_1}{N} = \frac{\varphi}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{2}{\varphi}} - 1 \right), \quad (8)$$

где  $\varphi = I/(Nk_m [M] \alpha)$  равно отношению скорости входа в частицу радикалов, образовавшихся при инициировании к скорости выхода из частицы радикалов передачи цепи. На рис. 1 показана зависимость  $\bar{r}$  от  $\varphi$ , построенная по уравнению (8), при условии, что гибелью радикалов в воде можно пренебречь. Угольстадом с сотр. [13, 15] рассчитаны значения  $\bar{r}$  в зависимости от параметров  $\alpha' = IN_A V_0 / Nk_0$  и  $m = k_m [M] \alpha V_0 N_A / k_0$  (рис. 2), представляющих собой отношения скорости входа в частицу радикалов инициирования и скорости выхода из частицы радикалов передачи к скорости обрыва радикалов в частице соответственно. Значения  $\bar{r}$ , найденные

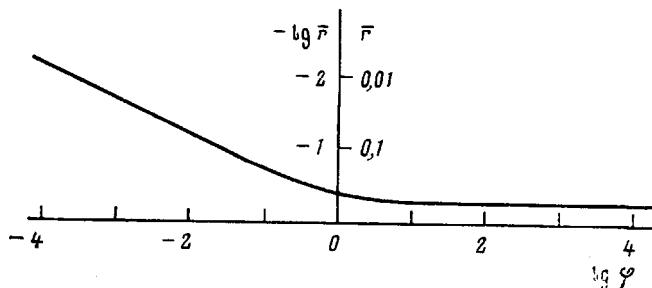


Рис. 1. Среднее число радикалов на частицу  $\bar{r}$  как функция параметра  $\varphi$

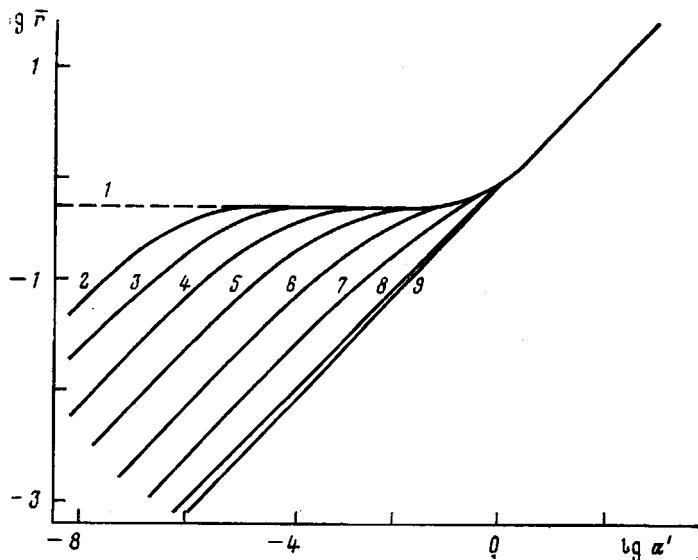


Рис. 2. Среднее число радикалов на частицу  $\bar{r}$  как функция параметров  $\alpha'$  и  $m$  [13];  $m=0$  (1),  $10^{-6}$  (2),  $10^{-5}$  (3),  $10^{-4}$  (4),  $10^{-3}$  (5),  $10^{-2}$  (6),  $10^{-1}$  (7), 1 (8),  $10^2$  (9)

из рис. 1, совпадают со значениями  $\bar{r}$ , найденными из рис. 2, при  $\varphi=\alpha'/m$ , т. е.  $\bar{r}$  (при  $\bar{r}\leq 0,5$ ) однозначно определяется процессом инициирования и передачи цепи и не зависит от скорости обрыва. Использование для определения  $\bar{r}$  уравнения (8) или рис. 1 предпочтительнее, чем использование рис. 2, поскольку для нахождения  $\bar{r}$  в этом случае нет необходимости учитывать скорость гибели радикалов в частице. Более того, использование способа, предложенного в работах [13, 15], может приводить к недоразумениям. Так при «бесконечно» больших значениях скорости обрыва  $m$  стремится к 0. Судя по пунктирной кривой, при  $m=0$ ,  $\bar{r}=0,5$ , тогда как на самом деле  $\bar{r}$  в зависимости от  $\varphi$  может в этом случае меняться в очень широких пределах (от 0,5 до 0).

**Зависимость выхода радикалов от размеров частиц.** Согласно теории Смита — Юэрта (случай I, интервал II), скорость диффузии радикала из латексной частицы  $k_d$  пропорциональна поверхности частицы и обратно пропорциональна объему частицы, т. е.  $k_d$  обратно пропорциональна радиусу частицы  $r$ . Такую же зависимость при расчете скорости диффузии радикала из частицы в процессе радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации использовали Барриак с сотр. [16]. Угельстад и Хансен [15] считают такое предположение неверным. Они рассчитывали  $k_d$ , исходя из предположения, что свободный радикал диффундирует из центра частицы к границе раздела частица — вода. Между концентрациями

радикалов с обеих сторон границы устанавливается мгновенно равновесие, и находящиеся с внешней стороны границы раздела радикалы дифундируют в водную фазу.  $k_d$  в этом случае обратно пропорциональна квадрату радиуса частицы. Аналогичный расчет выполнен Намура с сотр. [17]. По нашему мнению, такой подход малообоснован.

1. Принимается, что  $k_d$  лимитирована скоростью диффузии в латексной частице и (или) в воде, а переход радикалов из одной фазы в другую происходит настолько быстро, что успевает установиться равновесное распределение на границе раздела. В работах [18–20] показано существование довольно высокого энергетического барьера (5–7 ккал/моль) на границе раздела частица – вода, препятствующего выходу в водную фазу низкомолекулярных радикалов и молекул бензола. В работе [21] также принимается существование барьера на границе латексной частица – вода в случае эмульсионной полимеризации акрилатов. В этом случае процесс выхода радикала из частицы в водную фазу может лимитироваться скоростью перехода через границу раздела частица – вода.

2. Авторы работ [15, 16] принимают, что в латексной частице существует градиент концентрации радикалов, тогда как в действительности трудно говорить о градиенте, если в частице находится один или нет совсем свободных радикалов. Концентрация же радикалов в водной фазе на границе раздела частица – вода столь низка, что не может быть и речи об установлении стационарного распределения радикалов за счет многократного перехода радикала через границу раздела одной отдельно взятой частицы. Если же равновесное распределение успевает устанавливаться путем перехода радикалов от одной частицы к другой через водную фазу, то такое распределение соответствует равновесному распределению между объемами фаз. В этом случае скорость процесса зависела бы только от соотношения объемов фаз, но не от концентрации частиц, что противоречит эксперименту. По-видимому, если переход радикалов через границу раздела затруднен, можно считать равновероятным нахождение радикала в любом элементе объема частицы. Тогда скорость перехода радикала из частицы в воду пропорциональна объему шарового слоя на поверхности частицы толщиной  $d$ , из которого возможен переход радикала через границу раздела при получении радикалом энергии, превосходящей величину барьера на границе раздела полимер – вода. Если полимеризация протекает в поверхностном слое и радикал находится преимущественно в шаровом слое определенной толщины  $R$  в соответствии с теорией Медведева [10] и Вильямса [11], то  $k_d$  пропорционально  $(4\pi r^2 d / (4\pi r^2 R)) = d/R = \text{const}$ , т. е.  $k_d$  не зависит от размеров частицы, как это принято нами в работе [12, 14].

Свидетельством зависимости  $k_d$  от размеров частицы может служить рост скорости полимеризации на второй стадии с увеличением размеров частиц по мере конверсии или, особенно, при увеличении соотношения мономер – вода в исходной смеси. Если же при этих условиях скорость не изменится, то  $k_d$  не зависит от размеров частицы.

В работе [17] Номура с сотр. установили, что скорость полимеризации винилацетата, отнесенная к единице объема воды, растет с увеличением соотношения мономер – вода, тогда как число частиц остается постоянным. Этот факт мог бы свидетельствовать в пользу первого предположения, однако скорость разложения персульфата в присутствии латекса поливинилацетата в ~20 раз выше, чем в водном растворе. Поэтому не исключено, что скорость распада персульфата увеличивается с ростом поверхности латексных частиц и возрастание скорости полимеризации связано не с падением  $k_d$ , а с ростом скорости инициирования.

Угельстад [22] установил, что скорость полимеризации хлористого винила возрастает как с конверсией, так и с увеличением соотношения мономер – вода, причем число частиц остается постоянным. Однако и в этих экспериментах скорость разложения персульфата также могла ме-

няться с поверхностью частиц, что приводило бы к возрастанию скорости полимеризации. В работах [16] и [23] было установлено, что при радиационноинициированной эмульсионной полимеризации хлористого винила скорость полимеризации не менялась на второй стадии как в процессе реакции, так и при изменении соотношения мономер — вода в широких пределах (от 1 : 9 до 1 : 1), что свидетельствует о независимости  $k_d$  от размеров частицы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Smith W., Ewart R. The Kinetics of Emulsion Polymerisation.— J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 6, p. 592.
2. Stockmayer W. Note of the Kinetics of Emulsion Polymerisation.— J. Polymer Sci., 1957, v. 24, p. 314.
3. Van der Hoff B. M. E. The Gell Effect of Low Conversion in Emulsion Polymerisation, ibid, 1958, v. 33, p. 437.
4. Gardon J. L. Emulsion Polymerisation A-1, ibid, 1968, v. 6, № 10, p. 2853.
5. Луховицкий В. И. Некоторые вопросы теории эмульсионной полимеризации.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 715.
6. Benson S. W., North A. M. The Kinetics of Free Radical Polymerisation under Condition of Diffusion Controlled Termination.— J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 6, p. 935.
7. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 221.
8. Барадасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 300.
9. Friis N., Hamelec A. E. Gell Effect in Emulsion Polymerisation in Emulsion Polymerisation, ACS Symp. Series, Ed. by I. Piirma, J. L. Gardon, 1976, p. 82–92.
10. Медведев С. С., Хомиковский П. М., Шейкер А. П., Заболотская С. Б., Бережной Г. Д. Закономерности эмульсионной полимеризации.— В кн.: Проблемы физической химии, вып. 1. М.: Госхимиздат, 1958, с. 5.
11. Keutich P., Graff R. A., Williams D. J. Polymer Segment Density Distributions in Saturated polystyrene Latex Systems.— Macromolecules, 1974, v. 7, № 6, p. 304.
12. Луховицкий В. И., Смирнов А. М., Карпов В. Л. Эмульсионная полимеризация виниловых мономеров в присутствии передатчика цепи.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 202.
13. Ugelstad J., Mork P. C., Aasen J. O. Kinetics of Emulsion Polymerisation.— J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 6, p. 2281.
14. Луховицкий В. И. Мицеллярная стадия эмульсионной полимеризации в присутствии передатчиков цепи.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 520.
15. Ugelstad J., Hansen F. K. Kinetics and Mechanism of Emulsion Polymerisation.— Rubber Chem. and Techn., 1976, v. 49, № 3, p. 536.
16. Barriak J., Knorr R., Stahel E. P., Stannett V. Radiation Induced Emulsion Polymerisation of Vinyl Chloride, in Emulsion Polymerisation, ACS Symposium Series, Ed. I. Piirma, J. L. Gardon, 1976, p. 142–161.
17. Nomura M., Harada M., Eguchi W., Nagata S. Kinetics and Mechanism of the Emulsion Polymerisation of Vinyl Acetate. 1976, p. 102.
18. Луховицкий В. И., Поликарпов В. В., Карпов В. Л. Эмульсионная постполимеризация стирола в присутствии передатчика цепи.— Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 6, с. 426.
19. Nakagawa T., Tori K. Proton Magnetic Resonance Spectrum of Benzene Molecules Exchanging Between Surfactant Micelles and Water Phase.— Kolloid Z. und Z. für Polymer., 1964, B, 194, S. 143.
20. Луховицкий В. И. К расчёту кинетики первой стадии «идеальной» эмульсионной полимеризации.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 319.
21. Щепитильников Б. В., Елисеева В. И., Зуйков А. Д. Модель эмульсионной полимеризации полярных мономеров.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2097.
22. Ugelstad J., Mork P. C., Dahl P., Rangnes R. A Kinetic Investigation of Emulsion Polymerisation of Vinyl Chloride, 1969, № 27, p. 49.
23. Смирнов А. М., Луховицкий В. И., Поздеева Р. М. Радикационная полимеризация винилхлорида в присутствии анионогенных эмульгаторов.— Пласт. массы, 1977, № 3, с. 18.

Поступила в редакцию  
8.VII.1980

**EMULSION POLYMERIZATION OF MONOMERS — CHAIN-TRANSFER  
AGENTS**

*Lukhovitskii V. I.*

**S u m m a r y**

On the second stage of emulsion polymerization the contribution of the chain propagation in particles containing two macroradicals simultaneously into total rate of the process is usually small. The average concentration of free radicals in latex particle on the second stage in the presence of chain-transfer agents, particularly monomers being the chain-transfer agents, is uniquely determined by the ratio of rates of entrance of free radicals being formed during initiation into a particle and exit of transfer-radicals from it. The rate of exit of transfer radicals from the particle is inversely proportional to the radius of the particle or does not depend on it depending on chain propagation proceeding in the volume of a particle or on its surface.

---