

УДК 541(515+64):542.952

**О ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ  
И ДЕСОРБЦИИ РАДИКАЛОВ ЧАСТИЦАМИ  
В ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Луховицкий В. И.

Рассмотрены равновесный, диффузионный и кинетический подходы к определению лимитирующей стадии процессов сорбции и десорбции свободных радикалов мицеллами и латексными частицами. Анализ имеющихся данных свидетельствует в пользу предположения о том, что скорость процессов сорбции и десорбции лимитируется сопротивлением массопереносу на границе раздела частица — вода, т. е. в пользу кинетического подхода.

Процессы сорбции свободных радикалов мицеллами и латексными частицами и процессы десорбции радикалов существенно влияют на кинетику эмульсионной полимеризации. В литературе наметилось три подхода при определении лимитирующей стадии процессов сорбции и десорбции радикалов частицами: равновесный, диффузионный и кинетический.

В равновесном подходе предполагается, что процессы сорбции и десорбции протекают очень быстро и в системе успевает установиться равновесное распределение радикалов между водной и полимерной фазами [1]. Согласно этим представлениям, скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из объемной доли полимерно-мономерной фазы в латексе и не зависит от числа латексных частиц.

В соответствии с диффузионной моделью скорость процессов сорбции и десорбции определяется скоростью диффузии радикалов в водной и (или) полимерно-мономерной фазах. На границе раздела фаз мгновенно устанавливается равновесное распределение свободных радикалов. Частота соударений радикалов с частицей  $Z$  описывается уравнением Смолуховского, т. е. пропорциональна радиусу частиц.

$$Z = 4\pi D_w r n_w, \quad (1)$$

где  $D_w$  — коэффициент диффузии радикала в водной фазе, составляющий  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с;  $r$  — радиус частицы,  $n_w$  — концентрация радикалов в водной фазе.

Скорость сорбции радикалов частицами с учетом возможности десорбции, согласно Угельстаду и Хансену [2, 3], может быть пропорциональна первой, второй и третьей степени от радиуса частицы в зависимости от соотношения скоростей роста и обрыва цепи и скорости десорбции. На первой (мицеллярной) стадии скорость сорбции пропорциональна кубу радиуса частиц и мицелл [2], т. е. устанавливается равновесное распределение радикалов между водной и полимерно-мономерной фазами, а скорость образования новых частиц пропорциональна отношению суммарных объемов мицелл и латексных частиц.

Константа скорости диффузии низкомолекулярного радикала (первичного или радикала передачи цепи)  $K_{dm}$  из частицы, согласно представлениям Угельстада и Хансена [2], а также Харада, Номура и других [4—6], выражается уравнением

$$K_{dm} = 3D_w D_p / (D_w + aD_p)r^2, \quad (2)$$

где  $D_p$  — коэффициент диффузии радикала в латексной частице,  $a$  — ко-

эфффициент распределения радикалов между полимерно-мономерной и водной фазами.

Величина для  $D_p$  низкомолекулярных радикалов в концентрированных растворах полимеров, какими являются латексные частицы на первой и второй стадиях эмульсионной полимеризации, обычно отличается от коэффициентов диффузии в растворах низкомолекулярных жидкостей не более чем на порядок [7, 8]. Так, согласно работе [8], коэффициент самодиффузии бензола составляет  $5,4 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, а бензола в 60%-ном растворе ПИБ —  $0,68 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Величина  $a$  для наиболее распространенных мономеров колеблется от 28 для винилацетата до 1300 для стирола, поэтому обычно  $D_w < aD_p$ , и уравнение (2) принимает вид [3, 6]

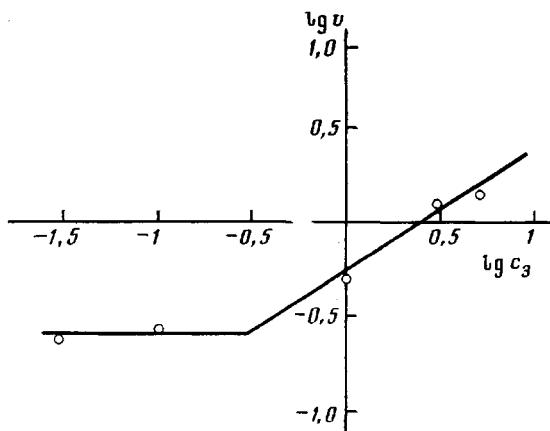
$$K_{dm} = 3D_w/ar^2 \quad (3)$$

При выводе уравнения (2) принималось, что существует установившийся поток радикалов от центра к поверхности частицы, скорость которого определяется  $D_p$  и градиентом концентраций радикалов в частице, и равный ему поток радикалов в водной фазе от границы раздела частица — вода вглубь водной фазы. При этом предполагалось, что концентрация радикалов в глубине водной фазы равна нулю, а отношение концентраций радикалов на границе раздела со стороны полимерно-мономерной и водной фаз равно  $a$ .

В кинетическом подходе предполагается, что скорость сорбции и десорбции свободных радикалов определяется скоростью перехода через границу латексная частица (мицелла) — вода [9]. Соответственно скорость сорбции свободных радикалов пропорциональна площади поверхности частицы [9–13], а скорость десорбции обратно пропорциональна ее радиусу [9, 14, 15] либо не зависит от размеров частицы, если полимеризация происходит на поверхности последней [9, 12]. Кинетический подход предполагает наличие заметного энергетического барьера, препятствующего переходу свободных радикалов через границу раздела фаз. Этот барьер может обусловливаться рядом факторов. Например, частица и свободный радикал заряжены одноименным электрическим зарядом, значительная часть поверхности занята эмульгатором, для перехода радикала из водной фазы в органическую необходима его дегидратация и т. п.

Сопоставляя все три подхода, можно заметить следующее. Равновесный подход может быть справедлив, по-видимому, только в отдельных редких случаях, нехарактерных для эмульсионной полимеризации, когда число частиц крайне мало, а размеры их велики. Эмульсионная полимеризация, описываемая в рамках равновесного подхода, отличается от блочной полимеризации лишь тем, что свободные радикалы генерируются в водной фазе. В подтверждение равновесного подхода приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие о повышении скорости полимеризации  $v$  с увеличением доли органической фазы при эмульсионной полимеризации винилацетата [16]. Авторы, однако, не учитывают того, что с ростом объема органической фазы при одном и том же числе частиц увеличивается поверхность раздела фаз, что может привести к повышению скорости спада инициатора [6]. Согласно экспериментальным данным, полученным в работе [6], скорость эмульсионной полимеризации винилацетата возрастает с числом латексных частиц, что свидетельствует о неправомерности предположения о равновесном распределении радикалов между фазами.

Сделать выбор между диффузионным и кинетическим подходами значительно труднее. Как показано в работах [9, 11], уравнения, описывающие зависимости скорости полимеризации и концентрации латексных частиц от параметров процесса при кинетическом и диффузионном подходах, отличаются только неопределенными непосредственно из эксперимента значениями константы  $\beta$ , характеризующей отношение вероятностей того, что вошедший в мицеллу и латексную частицу радикал останется («прореагирует») в них. Поэтому оба подхода позволяют удовлетворительно описать мицеллярную стадию эмульсионной полимеризации путем выбора соответствующих значений  $\beta$ .



Зависимость скорости радиационной эмульсионной полимеризации винилхлорида от концентрации эмульгатора по данным работы [14]

Однако в литературе появились данные, свидетельствующие в пользу кинетического подхода.

1. Уравнения, описывающие кинетику полимеризации на второй стадии для случая, когда десорбция радикалов не играет существенной роли, для обоих подходов совпадают по виду, однако в случае большого влияния процессов десорбции на время жизни радикала в частице имеет место отличие в зависимости скорости реакции от размеров частиц. В соответствии с диффузионным подходом скорость полимеризации пропорциональна радиусу частицы [2, 3, 6], а в соответствии с кинетическим — корню квадратному от радиуса частицы или не зависит от ее размера [12, 14].

В случае химически инициированной полимеризации винилхлорида и винилацетата в ряде работ наблюдалось увеличение скорости реакции с ростом размеров латексной частицы [1, 16, 17]. Однако, как указывалось выше, увеличение суммарной поверхности раздела границы фаз могло привести к росту скорости распада инициатора и тем самым к повышению  $v$ . При инициировании эмульсионной полимеризации винилхлорида  $\gamma$ -излучением скорость полимеризации, отнесенная к единице объема водной фазы, оставалась постоянной при изменении соотношения объемов органической и водной фаз в пределах от 1 : 9 до 1 : 1 [14, 18]. Следует отметить, что если  $K_{dm}$  не зависит от  $r$ , скорость полимеризации должна зависеть от концентрации эмульгатора  $c_e$  в степени 0,5—0,6, чему соответствуют литературные данные [18]. В работе [14] скорость радиационной эмульсионной полимеризации винилхлорида пропорциональна  $c_e$  в степени 0,32. К сожалению, в указанной работе приведена зависимость  $v$  от  $c_e$  лишь в узком интервале концентраций эмульгатора (додецилсульфат натрия) от 0,03 до 1 %. Если учесть, что критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) для додецилсульфата равна 0,25 % [19], кинетика изучалась в совершенно недостаточном интервале концентраций эмульгатора.

На рисунке показана зависимость  $v$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) от  $c_e$ , рассчитанная нами по кинетическим кривым, приведенным в работе [14], в интервале  $c_e$  0,03—5 %. Видно, что при  $c_e < \text{ККМ}$  скорость полимеризации практически не зависит от концентрации эмульгатора, как и в работе [18], а при  $c_e > \text{ККМ}$   $v \sim c_e^{0,6}$ , что также совпадает с литературными данными [18].

Таким образом, зависимость скорости полимеризации винилхлорида от размеров латексных частиц свидетельствует скорее в пользу кинетического подхода.

2. Количество молекул  $Q$ , попадающих в единицу времени в частицу радиуса  $r$ , в общем случае описывается уравнением [20]

$$Q = 4\pi r^2 cv / (1 + rv/D), \quad (4)$$

где  $c$  — концентрация диффундирующих молекул,  $D$  — коэффициент диффузии,  $v$  — скорость перехода молекул через границу раздела. Согласно

данным, приведенным в работах [21, 22], время пребывания молекулы бензола и других органических молекул в мицелле  $\tau$ , определенное методами ЯМР и ЭПР, составляет  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  с. В работе [9] с учетом  $\tau$  найдено, что скорость перехода молекулы бензола через границу раздела фаз из мицеллы в воду  $v_{\mu/\nu}$  составляет  $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-5}$  см/с, а из водного раствора в мицеллу – соответственно  $10^{-4}$  см/с. Если принять, что в отсутствие препятствий к переходу через границу раздела скорость движения молекулы бензола  $v_{\text{кк}}=10^4$  см/с, энергия активации перехода молекулы бензола из мицеллы в водную фазу  $E_{\mu/\nu}$  составит 36,4–42 кДж/моль, а энергия активации перехода из воды в мицеллу  $E_{\nu/\mu}$  – соответственно 23–29 кДж/моль.

$$\text{Теплота солюбилизации молекул бензола } E_{\text{сол}} = E_{\mu/\nu} - E_{\nu/\mu} = -13,4 \text{ кДж/моль.} \quad (5)$$

Если скорости перехода через границу раздела фаз молекул бензола и свободных радикалов близки и коэффициент диффузии  $D=10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, то, как показано в работе [9], и в случае мицелл радиусом  $(2-5) \cdot 10^{-7}$  см и в случае латексных частиц радиусом  $(2-5) \cdot 10^{-6}$  см величина  $rv/D \ll 1$ . С учетом этого обстоятельства выражение (4) переходит в уравнение

$$Q = 4\pi r^2 cv, \quad (5)$$

в соответствии с которым скорость сорбции пропорциональна поверхности частицы.

3. Предположение о наличии межфазного сопротивления массопереносу на границе раздела частица – вода и его влиянии на кинетику эмульсионной полимеризации сделано также в работах Брукса [15, 23]. В работе Мортон [24] экспериментально определена скорость набухания латексных частиц ПС в толуоле. Полученные данные свидетельствуют о существенном сопротивлении массопереносу на границе раздела вода – латексная частица.

4. В работе [25] при исследовании реакции гидролиза метилбензилхлорида (МБХ) в двухфазной системе раствор МБХ в  $\text{CCl}_4$  – водный раствор NaOH и раствор МБХ в изопропилмиристате – водный раствор NaOH установлено, что скорость процесса лимитируется скоростью перехода МБХ через границу раздела, причем энергия активации перехода МБХ из органической фазы в водную составляла 56 и 55 кДж/моль соответственно. Эти значения по порядку величины совпадают со значениями энергии активации межфазного перехода для бензола, приведенными выше. По мнению авторов, причина наличия энергии активации межфазного переноса состоит в пересольватации молекулы МБХ.

5. При диффузионном подходе скорость выхода молекулы бензола из мицеллы можно рассчитать по уравнению (3). Подставляя в это выражение значения  $D_\nu=10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $a=200$  и  $r=2 \cdot 10^{-7}$  см, найдем  $K_{dm}=0,38 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>. Соответственно время пребывания молекулы бензола в мицелле  $\tau=1/K_{dm}=2,7 \cdot 10^{-7}$  с, что на 2–3 порядка меньше определенного экспериментально в работах [21, 22].

6. Величина  $K_{dm}$  может быть экспериментально найдена по уменьшению скорости реакции в процессе радиационно-инициированной постпополимеризации. Как установлено в работе [26] экспериментами по постпополимеризации стирола в присутствии  $\text{CCl}_4$ , величина вероятности выхода  $\alpha$  радикала  $\text{CCl}_3$  из латексной частицы радиусом 500 Å при 50° равна 0,005. По данным работы [27],  $\alpha$  для  $\text{CCl}_3$  при 25° составляет 0,03.

Если принять, что после присоединения одного мономерного звена вероятностью выхода радикала из частицы можно пренебречь, то

$$\alpha = K_{dm} / (K_{dm} + K_p [m]), \quad (6)$$

где  $K_p$  – константа скорости присоединения молекулы мономера к радикалу,  $[m]$  – концентрация мономера в частице.

Согласно работе [28],  $K_p \text{CCl}_3$  равна 50 дм<sup>3</sup>/моль·с при 50°,  $[m]=6$  моль·дм<sup>-3</sup>. Из уравнения (6) находим  $K_{dm}=1,5$  с<sup>-1</sup> при 50°. Если принять, что энергия активации реакции присоединения стирола к  $\text{CCl}_3$  мало отличается от  $E$  реакции роста полистирольного радикала ( $E=28,5$  кДж/

/моль [29]), то для 25°  $K_{dm}=2,7$  с<sup>-1</sup>. Таким образом, значения  $K_{dm}$ , рассчитанные по данным [26] и [27], довольно близки. Растворимость CCl<sub>4</sub> в воде близка к растворимости стирола и составляет 5·10<sup>-3</sup> и 4·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> соответственно. Поэтому можно принять, что величина коэффициента распределения CCl<sub>3</sub> равна  $a$  стирола, т. е. 1300 [2, 4]. По уравнению (3),  $K_{dm}=923$  с<sup>-1</sup>, что в 300–600 раз превышает величину, найденную из экспериментов по постполимеризации стирола в присутствии CCl<sub>4</sub>.

В работах [26, 30] определена вероятность выхода из латексной частицы радикала передачи цепи на стирол при 50°:  $\alpha=0,02$  и 0,01 соответственно. Обработка данных Лея и других [31] по постполимеризации стирола, приведенная в работе [30], дала для 25°  $\alpha=0,01$ .

Принимая для стирола  $K_p$ , равной 100 и 236 для 25 и 50° соответственно, получим  $K_{dm}=6$  и 17 с<sup>-1</sup>. Как уже указывалось, величина  $K_{dm}$  для частицы радиусом 500 Å при  $a=1300$ , рассчитанная по уравнению (3), составляет 923 с<sup>-1</sup>, что в 50–150 раз превышает величину  $K_{dm}$ , определенную экспериментально.

Угельстад и Хансен провели расчет кинетики полимеризации стирола на основе диффузионного подхода [2]. При этом было найдено, что скорость полимеризации возрастает симбатно конверсии на всем протяжении мицеллярной стадии полимеризации, достигая постоянной величины при переходе реакции во вторую стадию. Авторы считают, что это обстоятельство свидетельствует в пользу диффузионного подхода. По их мнению, в соответствии с теорией Смита и Юэрта средняя концентрация радикалов в частице на первой стадии равна единице, а на второй – 0,5, и следовательно, скорость полимеризации должна проходить через максимум, что противоречит эксперименту. Однако, как показано в работе [11], скорость полимеризации не проходит через максимум и при кинетическом подходе, поскольку значительная доля свободных радикалов захватывается латексными частицами на первой стадии, что приводит к снижению содержания свободных радикалов в частице до 0,5.

Число латексных частиц, образующихся на первой стадии, согласно расчетам Угельстада [2] и Харада [6], существенно выше реально наблюдавшегося в эксперименте. Это обстоятельство вынудило авторов ввести представление о разной вероятности сорбции радикалов мицеллами и частицами при их равных размерах. Отношение вероятностей сорбции радикала мицеллой и латексной частицей выражается величинами  $\delta<1$  [2] и  $\varepsilon<1$  [6]. Будучи пересчитанными на одинаковую поверхность,  $\delta$  и  $\varepsilon$  совпадают по порядку с величиной  $\beta$  [9, 11] при кинетическом подходе. Введение  $\delta$  и  $\varepsilon$  по существу означает отход от диффузионного подхода, так как неодинаковая вероятность адсорбции радикала двумя частицами одинаковых размеров при близких значениях  $a$  может быть связана только со значительным вкладом межфазного сопротивления массопередаче, что характерно для кинетического подхода.

Таким образом, приведенные в настоящем сообщении соображения и экспериментальные данные позволяют считать кинетический подход предпочтительным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Harriot P. // J. Polymer Sci. A. 1971. V. 9. № 4. P. 1153.
2. Ugelstad J., Hansen F. K. // Rubber Chem. Technol. 1976. V. 49. № 3. P. 536.
3. Hansen F. K., Ugelstad J. // Macromolec. Chem. 1979. V. 180. № 10. P. 2423.
4. Harada M., Nomura M., Eguchi W., Nagata S. // J. Chem. Engng. Japan. 1971. V. 4. № 1. P. 54.
5. Harada M., Nomura M., Eguchi W., Nagata S. // J. Chem. Engng. Japan. 1971. V. 4. № 2. P. 160.
6. Nomura M., Harada M., Eguchi W., Nagata S. // Emulsion Polymerization. Amer. Chem. Soc. Symp./Ed. by Piirma J., Gardon J. L. Washington, 1976. P. 102.
7. Безруков О. Ф., Будтов В. П., Фокаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 4. С. 876.
8. Boss B. D., Steycal F. O. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 5. P. 1501.
9. Луховицкий В. И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 319.
10. Smith W., Ewart R. F. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 6. P. 592.
11. Луховицкий В. И., Поликарпов В. В., Лебедева А. М., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 631.
12. Луховицкий В. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2039.

13. Gardon J. L. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 10. P. 2853.
14. Barriac J., Knorr R., Stahel E. P., Stannett V. // Emulsion Polymerization. Amer. Chem. Soc. Symp./Ed. by Piirma J., Gardon J. L. Washington, 1976. P. 142.
15. Brooks B. W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. № 10. P. 3137.
16. Trivedi C., Rajagopol R. R., Josehi S. N. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 2011.
17. Ugelstad J., Mork P., Dahl P. // J. Polymer Sci. C. 1969. № 27. P. 49.
18. Смирнов А. М., Луховицкий В. И., Поздеева Р. М., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 10. С. 747.
19. Шиноба К., Накасава Т., Тамамуши Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., 1966. С. 63.
20. Мелвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М., 1966. С. 104.
21. Nakagava T. S., Tori K. // Kolloid Z. und Z. für Polymere. 1964. В. 194. № 2. S. 143.
22. Wallace S. C., Tomak J. R. // Radiat. Res. 1976. V. 64. № 1. P. 49.
23. Brooks B. W. // Brit. Polymer J. 1971. V. 3. № 2. P. 269.
24. Morton M., Kaizerman S., Altjir M. W. // J. Colloid Sci. 1954. V. 9. № 2. P. 300.
25. Alberty W. J., Couper A. M., Hadgatt J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1974. V. 70. № 6. P. 1124.
26. Lichti G., Sangster D. F., Whang C. C., Napper D. H., Gilbert R. G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. № 7. P. 2129.
27. Луховицкий В. И., Поликарпов В. В., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 6. С. 426.
28. Gregg R. A., Mayo F. R. // Disc. Faraday Soc. 1947. № 2. P. 238.
29. Хубинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. М., 1965. Т. 1. С. 215.
30. Луховицкий В. И., Поликарпов В. В., Поздеева Р. М. Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1449.
31. Ley G. L., Schneider Ch., Hümmel D. O. // J. Polymer Sci. C. 1969. № 27. P. 119.

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

Поступила в редакцию  
8.X.1985

## ON THE LIMITING STAGE OF SORPTION AND DESORPTION OF RADICALS BY PARTICLES IN EMULSION POLYMERIZATION

Lukhovitskii V. I.

### S u m m a r y

The equilibrium, diffusional and kinetic approaches to determination of the limiting stage of sorption and desorption of free radicals by micelles and latex particles are discussed. Analysis of available data permits to conclude the limitation of these processes by resistance to the mass transfer on the particle - water interface (kinetic approach).