

Г. И. Литвиненко

**РАСЧЕТ СКОРОСТИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В СИСТЕМАХ, ИНИЦИИРОВАННЫХ МАСЛОРАСТВОРЫМ
ИНИЦИATORОМ**

Проведен расчет скорости эмульсионной полимеризации и среднего числа радикалов в полимерно-монарной частице в случае, когда часть радикалов попадает в нее из воды, а часть образуется при распаде инициатора непосредственно в частице. Определен минимальный диаметр частицы, для которого следует учитывать влияние растворенного в ней инициатора на среднее число радикалов. При характерных значениях параметров процесса полимеризации этот размер составляет $\sim 100-200$ нм.

Одной из важных характеристик эмульсионной полимеризации является скорость процесса dp/dt , которая связана с числом N полимерно-монарных частиц (ПМЧ) в системе выражением

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k_p[M]N\bar{n}}{M_0}, \quad (1)$$

где k_p — константа скорости роста цепи, $[M]$ — концентрация мономера в ПМЧ, M_0 — начальное число молей мономера в системе, \bar{n} — среднее число радикалов в ПМЧ, $p=1-M/M_0$ — конверсия мономера. Стадия формирования частиц заканчивается, как правило, при $p \leq 5-15\%$ [1], и в дальнейшем, если нет коагуляции, число ПМЧ не меняется. Концентрация мономера в ПМЧ считается практически постоянной до тех пор, пока в системе существуют капли эмульсии [1], поэтому характер зависимости конверсии от времени на стадии, когда $N=\text{const}$, будет определяться средним числом \bar{n} радикалов в ПМЧ.

Расчету \bar{n} посвящен ряд теоретических работ, большинство из которых относится к системам с водорастворимым инициатором [2-4]. В работах [3, 4] при решении системы квазистационарных уравнений для N_n (числа ПМЧ с n растущими радикалами) в предположении об отсутствии десорбции радикалов из ПМЧ для \bar{n} получено выражение

$$\bar{n} = \frac{a}{4} \frac{I_0(a)}{I_1(a)}, \quad (2)$$

где $a^2 = 16 \frac{\rho_v V}{k_o N}$, $\rho_v = 2fk_i[I]_v$ — скорость инициирования в водной фазе,

V — объем ПМЧ, k_o — константа бимолекулярного обрыва цепи, $I_v(a)$ — модифицированная функция Бесселя порядка v . При $a \ll 1$ $\bar{n} = 0.5$; при этом, как следует из соотношения (1), на кривой «конверсия — время» будет наблюдаться прямолинейный участок, т. е. участок постоянной скорости. Заметное отклонение $p(t)$ от прямой будет лишь при $a \geq 1$. При $a \gg 1$ $\bar{n} = \frac{a}{4} \gg 1$. Этот случай соответствует исчезновению различий между эмульсионной полимеризацией в массе.

Для систем с малорастворимым инициатором расчет \bar{n} проведен в работах [4, 5]. В предположении, что радикалы образуются парами при распаде растворенного в ПМЧ инициатора и не выходят из частиц, для \bar{n} получено

$$\bar{n} = \gamma \operatorname{th} \gamma \quad (3)$$

Здесь $\gamma = V \sqrt{\frac{2\rho_m}{k_o}}$, $\rho_m = 2fk_n[I]_m$ — скорость образования радикалов в мас-

ляной фазе. При этом для характерных значений $\rho_m = 10^{-8} - 10^{-9}$ моль/л·с, $k_o = 10^6 - 10^7$ л/моль·с и для размеров ПМЧ 50–100 нм \bar{n} составит $\lesssim 10^{-2}$. В этом случае скорость эмульсионной полимеризации, инициированной маслорасторимым инициатором, должна быть значительно меньше, чем при использовании водорастворимого, а прямолинейный участок на кривой $p(t)$ должен отсутствовать.

В работе [6] на основе анализа экспериментальных данных показано, что наблюдаемое в действительности соответствие скорости, размеров ПМЧ и ММР полимера в системах, инициированных водо- и маслорасторимыми инициаторами, объясняется тем, что в образование ПМЧ основной вклад вносят радикалы, возникающие при распаде небольшого количества инициатора, растворенного в воде, а радикалы, образующиеся при распаде инициатора в мицеллах и ПМЧ, обрываются, не успев вырасти до сколько-нибудь значительной длины. При увеличении размера ПМЧ в ходе полимеризации вклад в инициирование радикалов, распавшихся в ПМЧ, будет увеличиваться, и для некоторого размера он может превзойти вклад от радикалов, попадающих в частицы из воды. Роль инициатора, растворенного в масляной фазе, возрастает в случае полимеризации на затравке [7] или при полимеризации в микроэмulsionии, когда с самого начала размеры ПМЧ достаточно велики.

Проведем расчет среднего числа радикалов (а следовательно, и скорости полимеризации) для общего случая, когда часть радикалов попадает в ПМЧ из воды, а часть образуется при распаде инициатора в ПМЧ. Будем считать для простоты, что объем всех ПМЧ одинаков и увеличивается со временем согласно уравнению $dV/dt = k_p d_m \Phi_m \bar{n} / N_A d_n (1 - \Phi_m)$ [1] (d_m и d_n — плотности мономера и полимера соответственно, Φ_m — объемная доля мономера в ПМЧ). Примем также, что выход радикалов в воду отсутствует (в работе [6] показано, что уже для размеров ПМЧ $\gtrsim 30$ нм десорбцией можно пренебречь), а константа обрыва зависит только от концентрации полимера в частице и не зависит от длины радикалов.

Расчет \bar{n} в предположении, что k_o зависит от длины радикалов, проведен в работе [8] для водорастворимого инициатора; показано, что для таких мономеров, как стирол, винилхлорид и некоторых других можно считать, что k_o не зависит от длин радикалов. Система квазистационарных уравнений для N_n имеет в данных предположениях вид

$$\begin{aligned} \frac{dN_n}{dt} &= \frac{\rho_b}{N} (N_{n-1} - N_n) + \rho_m V (N_{n+2} - N_n) + \\ &+ \frac{k_o}{2V} [(n+1)(n+2)N_{n+2} - n(n-1)N_n] = 0 \quad (4) \end{aligned}$$

$(n=0, 1, \dots)$

При $\rho_m = 0$ из решения системы (4) получим выражение (2), а при $\rho_b = 0$ — выражение (3). Для расчета N_n введем производящую функцию

$F = \sum_{n=0}^{\infty} N_n s^n$, уравнение для которой получается из системы (4)

$$(s+1) \frac{d^2F}{ds^2} = \left[\gamma^2(s+1) + \frac{a^2}{8} \right] F, \quad (5)$$

где γ и a имеют тот же смысл, что и выше. Уравнение (5) представляет собой вырожденное гипергеометрическое уравнение в приведенной форме Уиттекера [9]. Его общее решение является линейной комбинацией функ-

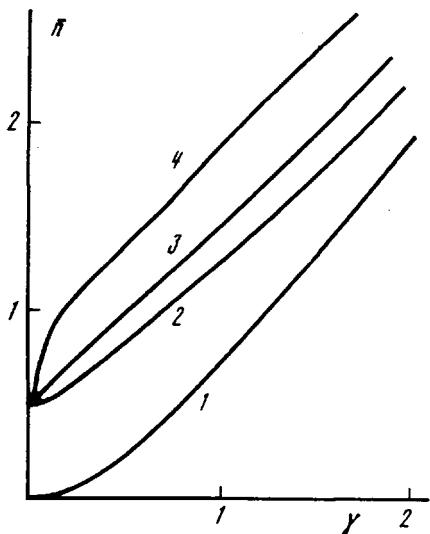


Рис. 1

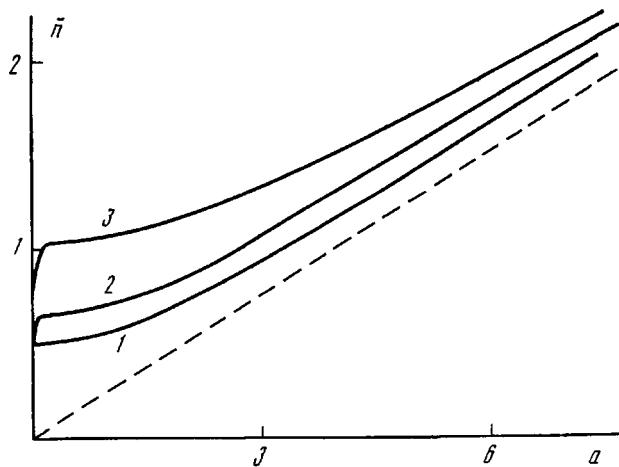


Рис. 2

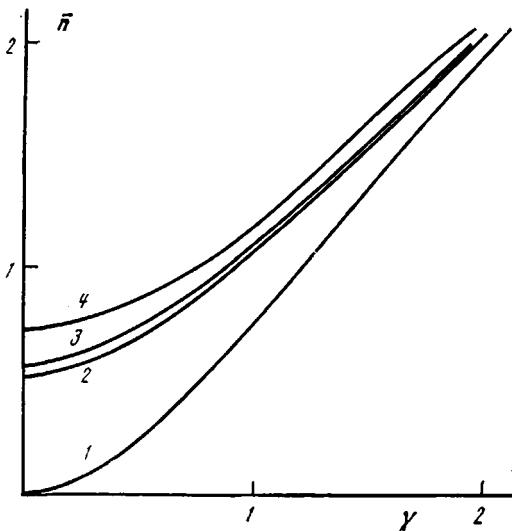


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость \bar{n} от объема ПМЧ $\left(\gamma = V \sqrt{\frac{2\rho_m}{k_0}} \right)$.
 $\beta=0$ (1); 0,5 (2); 1 (3) и 2 (4)

Рис. 2. Зависимость \bar{n} от параметра a при значениях $\gamma=0$ (1); 0,5 (2) и 1 (3). Штриховая линия – зависимость $\bar{n}(a)=a/4$ для полимеризации в массе

Рис. 3. Зависимость \bar{n} от параметра γ при $a=0$ (1); 0,5 (2); 1 (3) и 2 (4)

ций Уиттекера $M_{k,\mu}(z)$ и $W_{k,\mu}(z)$, $F=AM_{-\beta,\nu_2}(z)+BW_{-\beta,\nu_2}(z)$, где $z=2\gamma(s+1)$, $\beta=a^2/16\gamma$, $M_{k,\mu}(z)=e^{z/2}z^{\mu+0,5}\Phi(1-k, 2\mu+1, z)$, $W_{k,\mu}=e^{z/2}z^{\mu+0,5}\times\psi(1-k, 2\mu+1, z)$; Φ и ψ – вырожденные гипергеометрические функции первого и второго рода [9].

Для определения постоянных A и B необходимо иметь два граничных условия. Одно условие очевидно – полное число частиц постоянно, т. е. $F(s=1)=N$. Чтобы получить второе граничное условие, просуммируем

уравнения (4) сначала по четным, а затем по нечетным n , $N_n=\sum_0^\infty N_{2n+1}$,

$N_q=\sum_0^\infty N_{2n}$. Получим $a^2(N_n-N_q)=0$. Таким образом, для всех $a\neq 0$ $N_n=N_q$.

Из очевидных равенств $2N_n=F(1)-F(-1)$, $2N_q=F(1)+F(-1)$ легко получить $F(-1)=0$. При $a=0$ $N_n=0$, т. е. F – четная функция s . Учиты-

вав эти граничные условия и свойства функций $M_{k,\mu}$ и $W_{k,\mu}$, найдем, что при всех $a \neq 0$ $B=0$.

Итак, при $a \neq 0$ производящая функция F равна

$$F = N \frac{M_{-\beta, \gamma}(z)}{M_{-\beta, \gamma_2}(z)} \quad (6)$$

Среднее число радикалов связано с F соотношением $\bar{n} = \frac{\Sigma n N_n}{N} = \frac{2\gamma}{N} \frac{dF}{dz} \Big|_{z=4\gamma}$. Дифференцируя формулу (6) по z и используя свойства функции Уиттекера, получим окончательное выражение для \bar{n}

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \left\{ 2\gamma + \beta + \frac{(1-\beta)\Phi(\beta, 2, 4\gamma)}{\Phi(\beta+1, 2, 4\gamma)} \right\}, \quad (7)$$

где $\Phi(a, b, z) = \sum_0^{\infty} \frac{(a)_i z^i}{(b)_i i!}$, $(a)_i = \frac{\Gamma(a+i)}{\Gamma(a)}$. Из соотношения (7) следует, что \bar{n} определяется двумя параметрами — β и γ , первый из которых представляет собой отношение характерных времен попадания радикалов в частицу из воды $\tau_a = N/\rho_b$ и обрыва радикалов в мономерной фазе $\tau_o = (2k_o \rho_m)^{-1/2}$ и не зависит от объема ПМЧ, а второй (γ) пропорционален объему ПМЧ. Зависимость \bar{n} от объема γ при постоянном β , рассчитанная с помощью таблиц [10], приведена на рис. 1, от a при постоянном γ — на рис. 2, и, наконец, от γ при постоянном значении a — на рис. 3. Из анализа рис. 1—3 следует, что влияние инициатора, растворенного в масле, на среднее число радикалов следует учитывать лишь при $\gamma > 0,5—1$, т. е. при размерах ПМЧ не менее $V \geq \left(\frac{k_o}{2\rho_m}\right)^{1/2}$. Подставляя сюда характерные зна-

чения ρ_m и k_o , получим, что диаметр ПМЧ должен превышать 100—200 нм. Пренебречь влиянием растворенного в воде инициатора можно при выполне-

нении условий $\gamma \gg \frac{a}{4}$ ($\sqrt{\frac{\rho_m}{\rho_b} VN} \gg 1$) и $\gamma \gg 1$. Фактически это означает,

что распад инициатора в воде становится несуществен (при коэффициентах распределения инициатора между фазами $\rho_m/\rho_b \geq 10^3—10^4$), лишь когда среднее число радикалов \bar{n} в ПМЧ значительно превышает единицу, т. е. тогда, когда исчезает различие между эмульсионной полимеризацией и полимеризацией в массе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gardon J. L. // J. Polymer Sci. A. 1968. V. 6. № 13. P. 623; № 10. P. 2859.
2. Smith W. V., Ewart R. H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 6. P. 592.
3. Stockmayer W. H. // J. Polymer Sci. 1957. V. 24. № 2. P. 314.
4. O'Toole J. T. // J. Appl. Polymer Sci. 1965. V. 9. № 4. P. 1294.
5. Haward N. // J. Polymer Sci. 1949. V. 4. № 4. P. 273.
6. Ильменев П. Е., Литвиненко Г. И., Каминский В. А., Грицкова И. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 814.
7. Павлюченко В. П., Иванчев С. С., Бырдина Н. А., Рожкова Д. А., Крип И. М., Вылегжанина К. А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 2. С. 392.
8. Каминский В. А., Литвиненко Г. И., Слиньюк М. Г. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1393.
9. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 1. М., 1973. 296 с.
10. Осипова Л. Н., Журина М. И. Таблицы вырожденной гипергеометрической функции. М.: ВЦ АН СССР, 1964. 244 с.