

УДК 541.64:547.538.141

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА. ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ СИСТЕМЫ НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНО-МОНОМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

© 2011 г. М. Хаддаж*, Г. И. Литвиненко**, И. А. Грицкова*

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

** Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 27.05.2010 г.
Принята в печать 30.10.2010 г.

Предложена математическая модель эмульсионной полимеризации, учитывающая возможность образования полимерно-мономерных частиц из микрокапель мономера. Показано, что теоретически рассчитанные скорость полимеризации, концентрация полимерно-мономерных частиц и их распределение по размерам определяются начальным состоянием исходной эмульсионной системы (монодисперсная или бидисперсная система микрокапель).

ВВЕДЕНИЕ

Зарождение частиц в эмульсионной полимеризации является наиболее важной стадией процесса, которое влияет на кинетику полимеризации. Одновременно механизм этого процесса и прогнозирование числа и размера частиц остаются наиболее дискуссионными аспектами в эмульсионной полимеризации.

Ранние модели эмульсионной полимеризации основывались на мицеллярном механизме образования ПМЧ при эмульсионной полимеризации для малорастворимых в воде мономеров в присутствии ионогенного эмульгатора и водорастворимого инициатора, который был предложен W.D. Harkins и А.И. Юрженко [1–6]. W.V. Smith и R.H. Ewart [7] были первыми, кто количественно выразил гипотезу Харкинса–Юрженко и вывели эмпирическое выражение для числа частиц. Они показали, что число частиц зависит от концентрации эмульгатора в степени 0.6 и от концентрации инициатора в степени 0.4; устойчивость частиц определяется типом эмульгатора, количеством ПАВ и ионной силой дисперсионной среды [8].

В 70-е годы XX века модифицированные версии уравнения Смита–Эварта для других мономеров были предложены J.L. Gardon [9], M. Nagada [10] и др. При этом рассматривались две разные теории, описывающие абсорбцию

радикалов мицеллами или частицами. По одной из них, этот процесс является диффузионным [8], а по другой – отражает только коллизию (соударение) радикалов с мицеллами или частицами [9].

Другой механизм образования частиц выдвинули F.K. Hansen, J. Ugelstad [11], W.J. Priest [12], R.M. Fitch и С.Н. Tsai [13]. Согласно этому механизму, олигомерные радикалы, достигшие критической длины, выходят в водную фазу и образуют новые ПМЧ; это так называемая теория гомогенной нуклеации частиц. В последние годы она получила дальнейшее развитие в работах K. Tauer с соавторами [14, 15].

Попытка количественно описать влияние длины цепи радикала, размера частиц и плотности поверхностного заряда на скорость десорбции радикала была сделана F.K. Hansen и J. Ugelstad [11, 16]. Они предложили концепцию обратимости/необратимости абсорбции, в которой допускается многократный выход радикала из частиц пока не произойдет его необратимая абсорбция в ПМЧ. В свою очередь, R.M. Fitch и С.Н. Tsai [13] были пионерами в создании количественной модели для определения скорости полимеризации по гомогенному механизму зарождения частиц, которая предполагала, что радикал перемещается на определенную дистанцию в водной фазе до того, как превращается в первичную частицу.

E-mail: mishal@fromru.com (Хаддаж Мишаль Хаддаж).

Описанные в литературе модели зарождения латексных частиц были обобщены в работе [17]. Это модели “ударный процесс” [13] и “диффузионный процесс” [11, 16], “диффузионная/растущая” модель (I.A. Maxwell с соавторами [18]), “ударная/эмпирическая” модель (E.P. Dougherty [19] и A. Penlidis с соавторами [3]), модели “поверхностное покрытие” (В.И. Елисева, А.В. Зуйков [20]) и “коллоидная” (I.A. Penboss с соавторами [21]).

Авторы работы [22] считают, что в исходной эмульсии мономера кроме мицелл ПАВ содержатся микрокапли мономера размером 50–150 нм, которые образуются за счет дробления капля мономера при иницировании полимеризации и в результате массопереноса эмульгатора на границе раздела фаз мономер–вода. Было показано, что соотношение между числом мицелл и каплей микроэмульсии в системе зависит как от вида ПАВ, так и от способа введения его в систему [23]. Количество микрокапель влияет на характер распределения частиц по размерам и на ММР полимера. По утверждению авторов, ПМЧ образуются как из мицелл, так и из каплей микроэмульсии.

Моделированию эмульсионной полимеризации стирола посвящено много работ, в которых рассматривается зависимость кинетики процесса от концентрации эмульгатора и инициатора [24], распределения частиц по размерам [3, 25, 26], ММР [27–30], проведено полное моделирование кинетических характеристик процесса [10, 24, 31–37], но все они основаны на качественной теории Харкинса–Юрженко и не учитывают участие микрокапель в образовании ПМЧ.

Согласно классической теории Смита–Эварта [8], процесс полимеризации протекает в три стадии. На первой стадии из мицелл эмульгатора (диаметр до 50 нм), при попадании в них радикалов из водной фазы, образуются ПМЧ. После исчерпания мицелл наступает вторая, стационарная стадия, когда новых частиц не образуется, а имеющиеся увеличиваются в размерах за счет поступления мономера из макрокапель (диаметр несколько микрон), являющихся резервуаром мономера для растущих ПМЧ. Полимеризация в каплях также имеет место, но вследствие того, что их суммарная поверхность много меньше суммарной поверхности ПМЧ, основная часть радикалов попадает в ПМЧ, и в результате доля полимера, образованного в макрокаплях, составляет 1–2%. На второй стадии объемная доля мономера ϕ в ПМЧ будет постоянной и равной термодина-

мически равновесному значению ϕ_M , определяемому из равенства [38]

$$\ln \phi_M + (1 - \phi_M) + \chi(1 - \phi_M)^2 + \frac{2\sigma v_M}{RT r} = 0, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, σ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела ПМЧ–вода, χ – параметр неидеальности раствора [39], v_M – мольный объем мономера, r – радиус частицы.

Вторая стадия заканчивается по исчерпанию макрокапель, после чего начинается заключительная третья стадия полимеризации. На этой стадии размер ПМЧ несколько уменьшается из-за контракции (разности плотностей мономера и полимера).

Теория Смита–Эварта описывает зависимости скорости эмульсионной полимеризации от концентрации эмульгатора и инициатора для полимеризации многих неполярных мономеров в присутствии ионогенных нерастворимых в мономере мицеллообразующих эмульгаторов.

Наиболее общий подход к количественному описанию эмульсионной полимеризации изложен в работах W.H. Ray [1]. Модель Рэя основана на мицеллярной теории образования ПМЧ с дополнительным учетом гомогенной нуклеации. Однако уравнения этой модели справедливы лишь для частиц, в которых среднее число растущих радикалов \bar{i} много больше единицы, что не применимо для типичных эмульсионных систем, где \bar{i} порядка единицы.

В данной работе сделана попытка разработать математическую модель эмульсионной полимеризации для малорастворимого в воде мономера (стирола) с учетом того, что в исходной эмульсии присутствуют микрокапли, которые участвуют в образовании ПМЧ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе при построении математической модели используется подход Рэя, но дополнительно учитывается возможность образования ПМЧ из микрокапель. Расчеты проведены в пренебрежении гомогенной нуклеацией, полимеризацией в макрокаплях эмульсии, а также десорбцией радикала из ПМЧ. Для полимеризации плохо растворимых в воде мономеров, таких как стирол, и в присутствии достаточно высокого количества эмульгатора эти предположения, на наш взгляд, вполне оправданы.

Введем следующие обозначения: концентрация ПМЧ объема v с объемной долей ϕ мономера в них, содержащих i растущих радикалов, в момент времени t – $f_i(v, \phi, t)$; полная концентрация

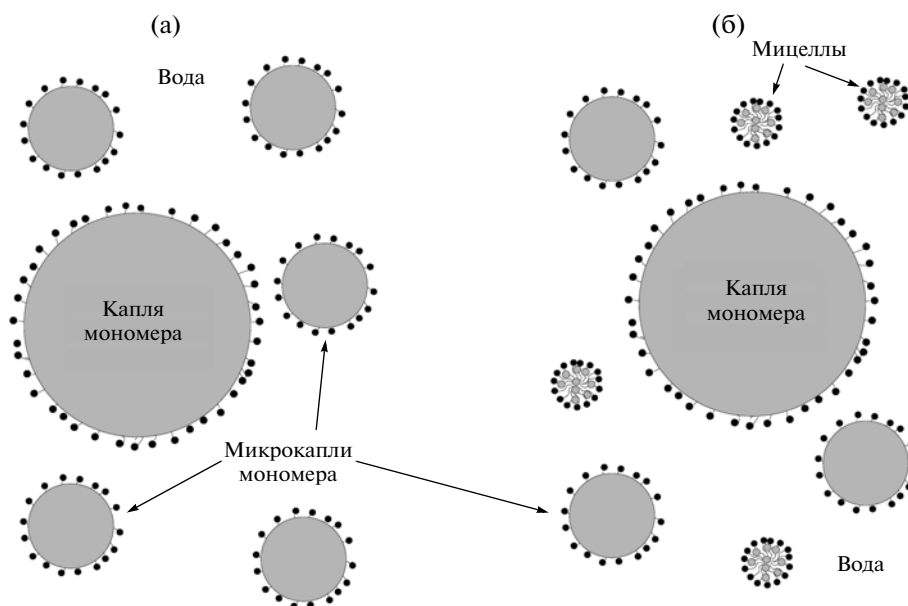


Рис. 1. Монодисперсная (а) и бидисперсная (б) исходная система микрокапель.

ПМЧ в системе выражается через $f_i(v, \phi, t)$ как $N = \sum_i \int f_i(v, \phi, t) dv$, а их средний диаметр

$$\bar{D} = \frac{\sum_i \int D f_i(v, \phi, t) dv}{\sum_i \int f_i(v, \phi, t) dv}$$

Для определения влияния дисперсного состояния исходной эмульсионной системы на характеристики эмульсионной полимеризации был проведен модельный расчет скорости полимеризации и распределения ПМЧ по размерам в системах с различным начальным состоянием.

Рассмотрим два предельных случая.

1. Система, содержащая, кроме водной фазы и капель эмульсии мономера, микрокапли одного размера (рис. 1а; здесь мицеллы также можно рассматривать как предельный случай микрокапель). Для этого рассчитаем зависимость скорости полимеризации и распределения ПМЧ по размерам от диаметра микрокапель.

2. Система, содержащая водную фазу, капли эмульсии мономера, а также мицеллы и микрокапли одного размера (рис. 1б). При этом оценим влияние соотношения между числом и размерами мицелл и капель микроэмульсии на скорость полимеризации и распределение ПМЧ по размерам.

*Монодисперсная система,
состоящая из микрокапель мономера*

Рассмотрим эмульсионную систему, содержащую диспергированные в водной фазе капли

эмульсии и микрокапель диаметром D_0 (соответственно, объемом $V_0 = \pi D_0^3/6$), концентрация которых составляет M_0 частиц в см^3 . Микрокапли мономера будут присутствовать в системе, если $M_0 V_0 < (1+r)^{-1}$, где r – отношение объемов водной и мономерной фаз. Будем считать, что диффузия мономера от капель к ПМЧ через водную фазу не лимитирует процесс эмульсионной полимеризации.

Если концентрация эмульгатора в системе высока, много больше критической концентрации мицеллообразования (а именно этот случай будет рассматриваться в дальнейшем), можно пренебречь долей ПАВ, адсорбированного на каплях. При этом M_0 и D_0 оказываются связанными соотношением

$$\pi M_0 D_0^2 = a_{m(D_0)} S_E N_A,$$

где S_E – концентрация эмульгатора в системе (моль см^{-3}), a_m – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ на поверхности микрокапли, N_A – число Авогадро.

В отсутствие коалесценции ПМЧ и десорбции радикалов из частиц система уравнений для функции распределения $f_i(v)$ ПМЧ по объему v , объемной доли мономера в них ϕ и числу i растущих радикалов имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_i}{\partial t} + i \frac{\partial}{\partial v} (f_i \theta_v) + i \frac{\partial}{\partial \phi} (f_i \theta_\phi) = j(v)(f_{i-1} - f_i) + \\ + \frac{k_o}{2v} [(i+1)(i+2)f_{i+2} - i(i-1)f_i] + \\ + M(t)\delta(v - V_0)j(v)\delta(\phi - 1) \end{aligned} \quad (2)$$

В уравнении (2) первый член в правой части описывает попадание радикала в частицу из водной фазы, второй – изменение числа радикалов при обрыве, последний – образование новых частиц при попадании радикала в микрокаплю. В левой части уравнения (2) θ_v и θ_ϕ означают соответственно скорость роста объема и скорость изменения объемной доли мономера для ПМЧ, содержащей один радикал. Эти скорости могут быть разными в зависимости от размера частицы. $j(v)$ – диффузионный поток радикалов на частицы, k_o – константа скорости обрыва цепи. $\delta(v - V_0)$ – обобщенная δ -функция Дирака, $\delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases}$.

Из баланса по эмульгатору получим зависимость концентрации микрокапель от времени

$$\frac{\pi M(t) D_0^2}{a_{m(D_0)}} + \sum_i \iint dv d\phi \frac{f_i v^{2/3} \sqrt{36\pi}}{a_{m(v)}} = S_E N_A \quad (3)$$

В дальнейшем для простоты расчетов будем считать a_m не зависящим от размеров частиц. Функция распределения f_i и концентрация микрокапель M удовлетворяют начальным и граничным условиям

$$M(t = 0) = M_0;$$

$$f_i(v, \phi, t = 0) = f_i(v = V_0, \phi, t) = f_i(v, \phi = 1, t) = 0$$

В зависимости от времени образования ПМЧ некоторое количество частиц будет иметь объемную долю мономера ϕ , большую, чем ϕ_M – равновесная объемная доля, определяемая из термодинамического равенства, а часть будет иметь $\phi = \phi_M$. Разобьем f_i на две части: ПМЧ с $\phi > \phi_M$ ($Y_i(\phi, t)$), и частицы $\phi = \phi_M$ ($X_i(v, t)$), т.е.

$$f_i(v, \phi, t) = X_i(v, t)\delta(\phi - \phi_M) + Y_i(\phi, t)\delta(v - V_0)$$

Систему уравнений для X_i и Y_i получим из уравнения (2)

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_i}{\partial t} + i \theta_v \frac{\partial X_i}{\partial v} = j(v)(X_{i-1} - X_i) + \\ + \frac{k_o}{2v} [(i+1)(i+2)X_{i+2} - i(i-1)X_i] + \\ + \frac{k_p \phi_M}{V_0} i Y_i(\phi_M, t) \delta(v - V_0) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_i}{\partial t} + i \frac{\partial}{\partial \phi} (Y_i \theta_\phi) = j(V_0)(Y_{i-1} - Y_i) + \\ + \frac{k_o}{2v} [(i+1)(i+2)Y_{i+2} - i(i-1)Y_i] + \\ + M_j(V_0)\delta(\phi - 1) - \frac{k_p \phi_M}{V_0} i Y_i(\phi_M, t) \delta(v - V_0), \end{aligned} \quad (5)$$

где k_p – константа скорости роста цепи.

Полная концентрация ПМЧ в системе равна

$$N = \sum_i \left(\int_{\phi_M}^1 Y_i d\phi + \int_{V_0}^\infty X_i dv \right) \quad (6)$$

Скорость полимеризация W выражается через функции X_i и Y_i согласно равенству

$$W = \frac{k_p}{v_M} \sum_i i \left(\int_{\phi_M}^1 Y_i \phi d\phi + \phi_M \int_{V_0}^\infty X_i dv \right) \quad (7)$$

В литературе дискутируется вопрос о зависимости диффузионного потока радикалов на частицы, $j(v)$ от размера частиц [40–42]. Эта зависимость определяется граничными условиями на поверхности ПМЧ и может меняться от $j(v)$, пропорционального диаметру частиц $j(v) \propto v^{1/3}$, до $j(v)$, пропорционального поверхности частиц $j(v) \propto v^{2/3}$. В дальнейшем рассматриваются оба этих случая, являющиеся предельными оценками для $j(v)$. Воспользовавшись принципом квазистационарности концентрации радикалов в водной фазе, для диффузионного потока $j(v)$, получим

$$j(v) = \begin{cases} \rho v^{1/3} / \left(M V_0^{1/3} + \sum_i \int dv \int d\phi f_i v^{1/3} \right), & j \sim v^{1/3} \\ \rho v^{2/3} / \left(M V_0^{2/3} + \sum_i \int dv \int d\phi f_i v^{2/3} \right), & j \sim v^{2/3}, \end{cases} \quad (8)$$

где ρ – скорость инициирования.

Уравнения (3)–(8) полностью описывают первую и вторую стадии процесса эмульсионной полимеризации. Для вычисления функции распределения f_i введем безразмерные переменные и параметры.

$$X_i = \frac{M_0}{V_0} \tilde{X}_i \quad v = V_0 y \quad \gamma = \frac{k_p M_0}{V_0 \rho}$$

$$Y_i = M_0 \tilde{Y}_i \quad t = M_0 x / \rho \quad \kappa = \frac{M_0 \theta_v}{V_0 \rho} \equiv \frac{d_M}{d_{II}} \frac{\phi_M}{1 - \phi_M} \gamma$$

$$M = M_0 \xi \quad \lambda = \frac{k_o M_0}{2 V_0 \rho}$$

Для безразмерных функций распределения \tilde{X}_i и \tilde{Y}_i из уравнений (4) и (5) получим следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial x} + i\kappa \frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial y} = J(y)(\tilde{X}_{i-1} - \tilde{X}_i) + \lambda \left[(i+1)(i+2)\tilde{X}_{i+2} - i(i-1)\tilde{X}_i \right] + \gamma \phi_M i \tilde{Y}_i(\phi_M) \delta(y-1) \quad (9)$$

$$\frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial t} - \gamma i \frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial \phi} = J(1)(\tilde{Y}_{i-1} - \tilde{Y}_i) + \lambda \left[(i+1)(i+2)\tilde{Y}_{i+2} - i(i-1)\tilde{Y}_i \right] + J(1)\delta(\phi-1)\delta_{i,1} - \gamma \phi_M i \tilde{Y}_i \delta(\phi - \phi_M), \quad (10)$$

где

$$J(y) = \begin{cases} y^{1/3}/(\xi + H_{1/3}), & j \sim v^{1/3} \\ y^{2/3}/(\xi + H_{2/3}), & j \sim v^{2/3} \end{cases}$$

$$H_k = \sum_i \left(\int_1^\infty \tilde{X}_i y^k dy + \int_{\phi_M}^1 \tilde{Y}_i d\phi \right)$$

При этом скорость полимеризации W и концентрация ПМЧ N выражаются через безразмерные величины \tilde{X}_i и \tilde{Y}_i согласно формулам (6) и (7)

$$N = M_0 \sum_i \left(\int_{\phi_M}^1 \tilde{Y}_i d\phi + \int_1^\infty \tilde{X}_i dy \right) \quad (11)$$

$$W = \frac{k_p M_0}{v_M} \sum_i i \left(\int_{\phi_M}^1 \tilde{Y}_i \phi d\phi + \phi_M \int_1^\infty \tilde{X}_i dy \right)$$

Если $\lambda \gg 1$, то, как следует из системы (9), (10), все \tilde{X}_i и \tilde{Y}_i при $i \geq 2$ равны нулю (т.е. для системы справедливо приближение быстрого обрыва), и система из бесконечного числа уравнений перейдет в систему уравнений для f_i с $i = 0$ и 1. Применимость приближения быстрого обрыва при прочих равных условиях определяется величиной константы обрыва k_o . Если в качестве k_o взять значение константы обрыва при полимеризации в массе, для типичных значений скорости иницирования $\rho = 10^{11} - 10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и концентрации эмульгатора $S_E \approx 10^{-4} \text{ моль/см}^3$ значение λ составит $\lambda \approx 10^{10}$ для частиц размером $D_0 = 10 \text{ нм}$ и $\lambda \approx 10^3$ для частиц с $D_0 = 150 \text{ нм}$. Значение константы обрыва при эмульсионной полимеризации в частицах с объемной долей мономера $\phi = \phi_M = 0.5$ на 2–4 порядка ниже, чем при полимеризации в массе, соответственно ниже будет и

значение λ . Тем не менее на первой стадии эмульсионной полимеризации приближение быстрого обрыва будет справедливо для частиц малого размера вследствие $\lambda \gg 1$ из-за малости D_0 , а для крупных частиц (вплоть до $D_0 \approx 300 - 500 \text{ нм}$), у которых в течение всей первой стадии $\phi > \phi_M$, приближение быстрого обрыва будет применимо из-за большого значения константы обрыва. Отметим, однако, что на второй стадии эмульсионной полимеризации, когда в крупных ПМЧ объемная доля полимера велика, приближение быстрого обрыва может оказаться уже неприменимым к таким крупным частицам.

В приближении быстрого обрыва система (9), (10) переходит в систему

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{X}_0}{\partial x} = J(y)(\tilde{X}_1 - \tilde{X}_0) \\ \frac{\partial \tilde{X}_1}{\partial x} + \kappa \frac{\partial \tilde{X}_1}{\partial y} = J(y)(\tilde{X}_0 - \tilde{X}_1) + \gamma \phi_M \tilde{Y}_1(\phi_M) \delta(y-1) \end{cases} \quad (12)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{Y}_0}{\partial x} = J(1)(\tilde{Y}_1 - \tilde{Y}_0) \\ \frac{\partial \tilde{X}_1}{\partial x} - \gamma \frac{\partial(\tilde{Y}_1 \phi)}{\partial \phi} = J(1)(\tilde{Y}_0 - \tilde{Y}_1) + J(1)\xi \delta(\phi-1) - \gamma \phi_M \tilde{Y}_1(\phi - \phi_M) \end{cases} \quad (13)$$

Рассмотрим сначала предельные случаи системы (12), (13), а именно систему микрокапель малого размера и систему микрокапель большого размера.

Система, содержащая микрокапли малого размера. Критерием малости размера микрокапель является малое время t_M установления в ПМЧ равновесной объемной доли мономера ϕ_M по сравнению с длительностью первой стадии t_1 , т.е. $t_M < t_1$. В такой системе при попадании радикала в микрокаплю в ПМЧ, образовавшейся из этой микрокапли, практически мгновенно достигается равновесная объемная доля мономера, поэтому можно считать $\tilde{Y}_i = 0$, а $f_i = \frac{M_0}{V_0} \tilde{X}_i(v, t) \delta(\phi - \phi_M)$. В этом случае для \tilde{X}_i из (12), (13) получим систему

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{X}_0}{\partial x} = J(y)(\tilde{X}_1 - \tilde{X}_0) \\ \frac{\partial \tilde{X}_1}{\partial x} + \kappa \frac{\partial \tilde{X}_1}{\partial y} = J(y)(\tilde{X}_0 - \tilde{X}_1) + J(1)\xi \delta(y-1) \end{cases} \quad (14)$$

с начальными и граничными условиями

$$\tilde{X}_i(x=0, y) = \tilde{X}_i(x, y=1) = 0$$

Для решения системы (14) перейдем к новым переменным, имеющим к концу первой стадии порядок единицы, и потому удобным для численного интегрирования системы.

$$\tilde{X}_i = X_i/\kappa; \quad y = \kappa^{3/5} u; \quad x = \kappa^{-2/5} s,$$

где κ – безразмерный параметр в уравнениях для расчета распределений, $\kappa = \frac{M_0 \theta v}{V_0 \rho}$.

Перепишем систему (14) в новых обозначениях. Если диффузионный поток радикалов на частицу пропорционален ее радиусу, получим

$$\begin{cases} \frac{\partial X_0}{\partial s} = \frac{\kappa^{-1/5} u^{1/3} (X_1 - X_0)}{1 - H'_{2/3} + \kappa^{-1/5} H'_{1/3}} \\ \frac{\partial X_1}{\partial s} + \frac{\partial X_1}{\partial u} = -\frac{\kappa^{-1/5} u^{1/3} (X_1 - X_0)}{1 - H'_{2/3} + \kappa^{-1/5} H'_{1/3}} + \\ + \frac{1 - H'_{2/3}}{1 - H'_{2/3} + \kappa^{-1/5} H'_{1/3}} \delta(u - \kappa^{-3/5}) \end{cases} \quad (15)$$

В другом предельном случае, когда поток радикалов на частицу (параметр j) пропорционален площади поверхности частицы, имеем

$$\begin{cases} \frac{\partial X_0}{\partial s} = u^{2/3} (X_1 - X_0) \\ \frac{\partial X_1}{\partial s} + \frac{\partial X_1}{\partial u} = -u^{2/3} (X_1 - X_0) + 1 - H'_{2/3} \delta(u - \kappa^{-3/5}), \end{cases} \quad (16)$$

где $H'_k = \int_0^\infty (X_0 + X_1) u^k du$.

Длительность первой стадии определяется из условия исчерпания микрокапель, т.е. $\xi = 0$:

$$S_I = \left(\frac{5}{3}\right)^{3/5} \approx 1.36; \quad t_1 = \frac{M_0 \kappa^{-2/5} S_I}{\rho}$$

Возвращаясь к обычным размерностям, определим концентрацию ПМЧ к концу первой стадии:

$$N = M_0 \kappa^{-2/5} S_I = \left(\frac{S_E N_A a_m}{\sqrt[3]{36\pi}}\right)^{3/5} \left(\frac{\rho}{\theta v}\right)^{2/5} S_I,$$

средние размеры ПМЧ к концу первой стадии

$$\bar{V} = V_0 \kappa^{3/5} S_I / 2$$

$$\bar{D} = 3 D_0 \kappa^{1/5} S_I^{1/3} / 4,$$

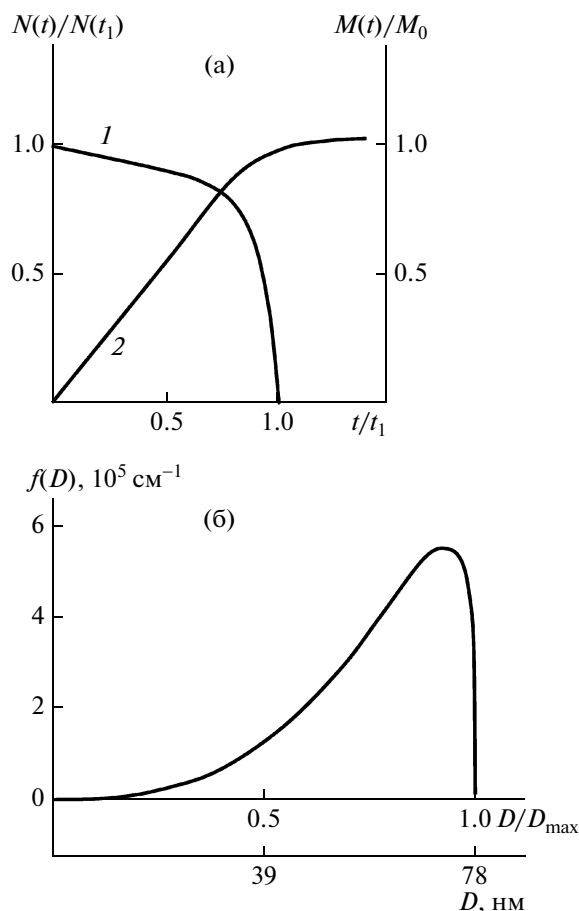


Рис. 2. Зависимость концентрации микрокапель (1) и ПМЧ (2) от времени (а) и распределения ПМЧ по размерам к концу первой стадии (б). $D_{\max} = D_0(1 + \theta t_1/V_0)$. t_1 – время исчезновения микрокапель.

конверсию мономера к концу первой стадии

$$\begin{aligned} p_I &= \frac{d_{\Pi}(1 - \phi_M)}{d_M(r + 1)^{-1}} \int F(v) v dv = \\ &= \frac{d_{\Pi} M_0 V_0 (1 - \phi_M)}{2 d_M (r + 1)^{-1}} \kappa^{1/5} S_I, \end{aligned}$$

где d_{Π} и d_M – плотность полимера и мономера.

Для типичных значений скорости иницирования $\rho = 10^{11} - 10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $S_E = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ моль см}^{-3}$ конверсия p_I меняется в пределах 1–10%.

На рис. 2 представлены распределение ПМЧ по размерам к концу первой стадии и зависимость концентрации микрокапель в системе от времени. Видно, что концентрация ПМЧ почти до конца первой стадии ($t < t_1$) возрастает почти линейно со временем, а концентрация микрокапель также уменьшается почти линейно, и лишь вблизи конца первой стадии происходит резкое

падение концентрации микрокапель до нуля. Расчеты зависимости концентрации ПМЧ и среднего объема частиц при $j \propto v^{1/3}$ опубликованы ранее в работе [43].

В другом предельном случае зависимости диффузионного потока радикалов на частицу от ее размера, $j \propto v^{2/3}$, параметр κ содержится в системе (16) лишь в члене с δ -функцией во втором уравнении, поэтому следует ожидать более слабой зависимости X_0 и X_1 от κ , чем для случая $j \propto v^{1/3}$. Действительно, численный расчет показал, что практически для любого κ $X_0 + X_1 \approx 1$.

Таким образом, в обоих предельных случаях зависимости диффузионного потока от размеров частиц, концентрация ПМЧ в системе κ концу первой стадии пропорциональна $M_0 \kappa^{-2/5}$. Коэффициент пропорциональности имеет порядок единицы и зависит от вида $j(v)$.

Полученные результаты выведены в предположении, что время установления в полимерно-мономерной частице равновесной объемной доли мономера ϕ_M много меньше длительности первой стадии. Используя выражение для зависимости длительности первой стадии от параметров системы, получим, что приведенные выше расчеты справедливы для систем, параметры которых удовлетворяют неравенству

$$t_M = \frac{V_0}{k_p} \ln \frac{1}{\phi_M} \ll \frac{M_0}{\rho} \kappa^{-2/5} \approx t_1 \quad (17)$$

или, так как $\phi_M \approx 0.5$, а $d_{П}/d_M \approx 1$, следовательно, данное неравенство равносильно неравенству $\kappa \gg 1$.

Таким образом, если выполняется неравенство (17) (система состоит из микрокапель малого размера), то концентрация ПМЧ будет зависеть только от концентрации инициатора и эмульгатора, но не будет зависеть от размеров микрокапель.

Система, содержащая крупные микрокапли. Если исходная эмульсионная система содержит микрокапли большого диаметра ($\kappa \leq 1$), в течение всей первой стадии (а при определенных размерах и части или всей второй стадии) объемная доля мономера в ПМЧ, образованных из этих микрокапель, будет больше равновесной $\phi > \phi_M$. При этом ПМЧ не будут поглощать мономер из капель эмульсии, а значит, менять свой объем. Таким образом, ПАВ, адсорбированный на поверхности микрокапель, не расходуется на стабилизацию ПМЧ, и конечное число ПМЧ будет равно числу микрокапель в исходной системе.

В такой системе концентрация ПМЧ с $\phi = \phi_M$ равна 0, $X_i = 0$, а процесс полимеризации описывается уравнениями для функций $Y_i(\phi, t)$, имею-

щими в приближении быстрого обрыва в безразмерных переменных вид

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{Y}_0}{\partial x} = \tilde{Y}_1 - \tilde{Y}_0 \\ \frac{\partial \tilde{Y}_1}{\partial x} - \gamma \frac{\partial}{\partial \phi} (\phi \tilde{Y}_1) = \tilde{Y}_0 - \tilde{Y}_1 + \xi \delta(\phi - 1) \end{cases} \quad (18)$$

Обозначим $n_0(x) = \int \tilde{Y}_0 d\phi$ и $n_1(x) = \int \tilde{Y}_1 d\phi$ соответственно доли “мертвых” и “живых” ПМЧ в системе (по отношению к общему числу частиц ПМЧ и микрокапель равному M_0) и $W_0 = \int \phi \tilde{Y}_0 d\phi$ и $W_1 = \int \phi \tilde{Y}_1 d\phi$. Концентрация ПМЧ в системе и скорость полимеризации выражаются через функции n_0, n_1, W_0, W_1 .

Для n_i и W_i получим из системы (18)

$$\begin{cases} \frac{dn_0}{dx} = n_1 - n_0 \\ \frac{dn_1}{dx} = n_0 - n_1 + e^{-x} \end{cases} \quad (19)$$

$$\begin{cases} \frac{dW_0}{dx} = W_1 - W_0 \\ \frac{dW_1}{dx} + \gamma W_1 = W_0 - W_1 + e^{-x} \end{cases} \quad (20)$$

с начальными условиями $n_i = W_i = 0$.

Решение системы (19) с нулевыми начальными условиями имеет вид

$$\begin{cases} n_0 = \frac{1}{2}(1 + e^{-2x}) - e^{-x} \\ n_1 = \frac{1}{2}(1 - e^{-2x}) \end{cases} \quad (21)$$

Для W_0 и W_1 из системы (20) получим

$$\begin{cases} W_0 = \frac{1}{(\gamma^2 + 4)^{0.5}} (\lambda_1 e^{(\lambda_1 - 1)x} - \lambda_2 e^{(\lambda_2 - 1)x}) - e^{-x} \\ W_1 = \frac{1}{(\gamma^2 + 4)^{0.5}} (e^{(\lambda_1 - 1)x} - e^{(\lambda_2 - 1)x}), \end{cases} \quad (22)$$

где $\lambda_1 = -\frac{\gamma}{2} + \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} + 1}$, $\lambda_2 = -\frac{\gamma}{2} - \sqrt{\frac{\gamma^2}{4} + 1}$

С помощью формул (21) и (22) определим концентрацию ПМЧ и скорость полимеризации в зависимости от времени:

$$W = \frac{k_p}{v_M} M_0 W_1; \quad N = M_0(n_0 + n_1) = M_0(1 - e^{-\rho t/M_0})$$

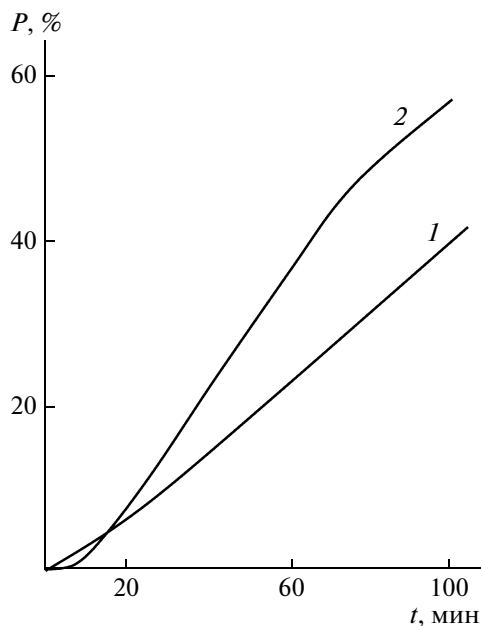


Рис. 3. Зависимость конверсии мономера от времени в системах с микрокаплями разных размеров. $D_0 = 150$ (1) и 10 нм (2). $a_m = 40 \text{ \AA}$; $S_E = 2 \times 10^{-4}$ моль см^{-3} ; $\rho = 10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Для зависимости конверсии от времени из условия баланса по мономеру получим

$$p(t) = \frac{d_{\Pi}}{d_M(r+1)^{-1}} \frac{M_0 V_0}{((n_0 + n_1) - (W_0 + W_1))} \quad (23)$$

На рис. 3 приведена рассчитанная по формуле (23) зависимость конверсии от времени для исходной системы крупных микрокапель и, для сравнения, зависимость конверсии от времени для исходной системы микрокапель малого размера, рассчитанная по уравнению (16). Видно, что в приближении быстрого обрыва полимеризация в системе с мелкими микрокаплями идет быстрее.

Если длительность первой стадии сравнима со временем установления в ПМЧ равновесной объемной доли мономера ϕ_M (т.е. $\kappa \approx 1$ для определения скорости полимеризации, конверсии и концентрации ПМЧ необходимо решать полную систему уравнений для X_i и Y_i (12), (13).

Систему (13) решали для разных значений параметров (числа и размеров микрокапель, концентрации инициатора и эмульгатора). На рис. 4 представлена расчетная зависимость конечной концентрации ПМЧ в системе от размера микрокапель для случая, когда скорость по-

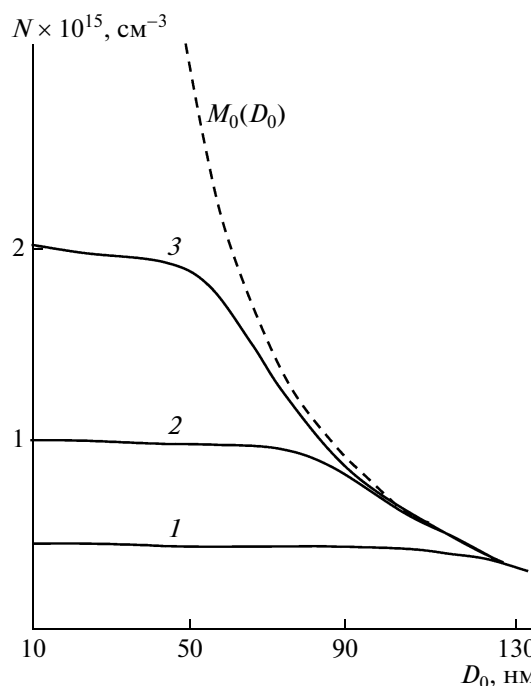


Рис. 4. Зависимость концентрации ПМЧ в системе от начального размера микрокапель. $\rho = 10^{11}$ (1), 10^{12} (2) и $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ (3); $a_m = 40 \text{ \AA}$; $S_E = 2 \times 10^{-4}$ моль см^{-3} .

падения радикалов в частицы пропорциональна их поверхности. Характерный размер микрокапель D_K , начиная с которого происходит убывание концентрации ПМЧ, определяется значением параметра $\kappa = 1$ и, следовательно, зависит не только от D_0 , но и от скорости иницирования и концентрации эмульгатора. Для типичных значений концентрации компонентов этот размер составляет $D_K \approx 40\text{--}60$ нм.

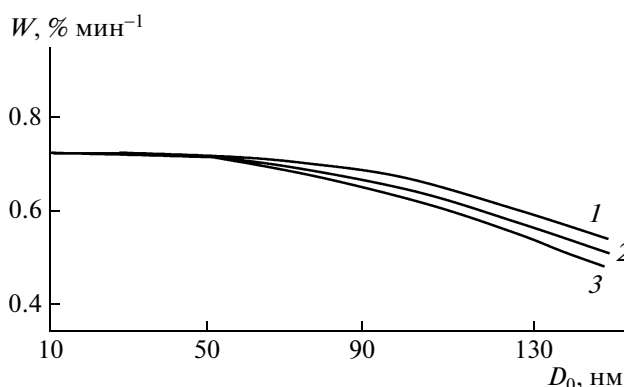


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации на стационарной стадии от размера микрокапель. $a_m = 0.4 \text{ нм}^2$; $S_E = 2 \times 10^{-4}$ моль см^{-3} ; $\rho = 10^{11} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_0 = 10^{-17}$ (1), 10^{-16} (2) и $10^{-15} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (3).

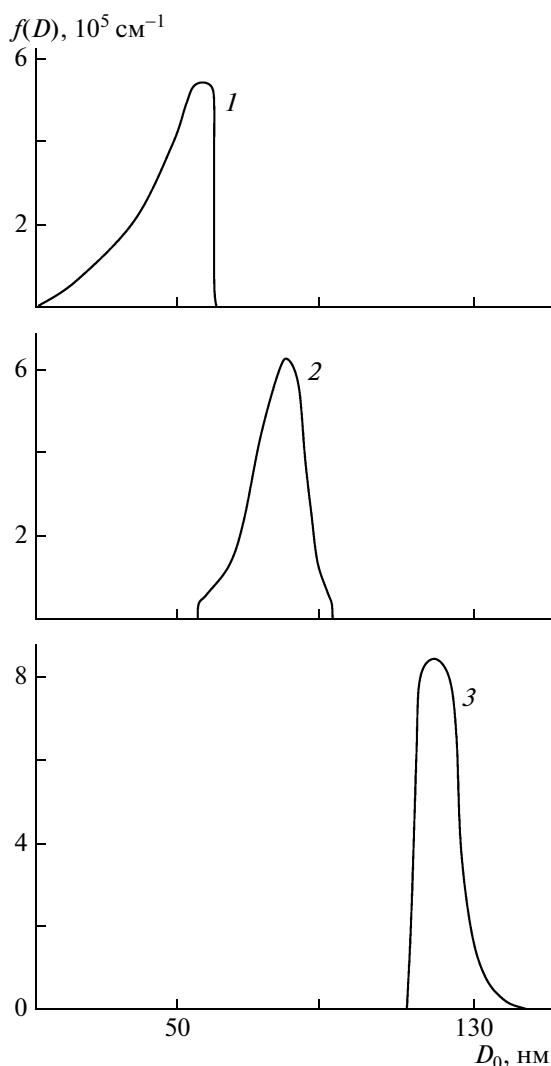


Рис. 6. Распределение полимерно-мономерных частиц по диаметру к концу первой стадии. $a_m = 0.4 \text{ нм}^2$; $S_E = 2 \times 10^{-4} \text{ моль см}^{-3}$; $\rho = 10^{11} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Размер исходных микрокапель 10 (1), 50 (2) и 100 нм (3).

Зависимость скорости полимеризации W от размера микрокапель D_0 определяется не только зависимостью N от концентрации ПМЧ, но и средним числом радикалов в частицах, которое, согласно формуле (6), зависит от величины константы обрыва цепи. На рис. 5 представлена зависимость скорости полимеризации W на стационарной стадии для разных значений константы обрыва из приводимого в литературе интервала $k_0 = 10^{-17} - 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ [42, 44–47]. Во всех случаях с ростом D_0 наблюдается уменьшение скорости полимеризации, т.е. увеличение среднего числа радикалов в ПМЧ не компенсируется уменьшением самой концентрации ПМЧ N с ростом D_0 .

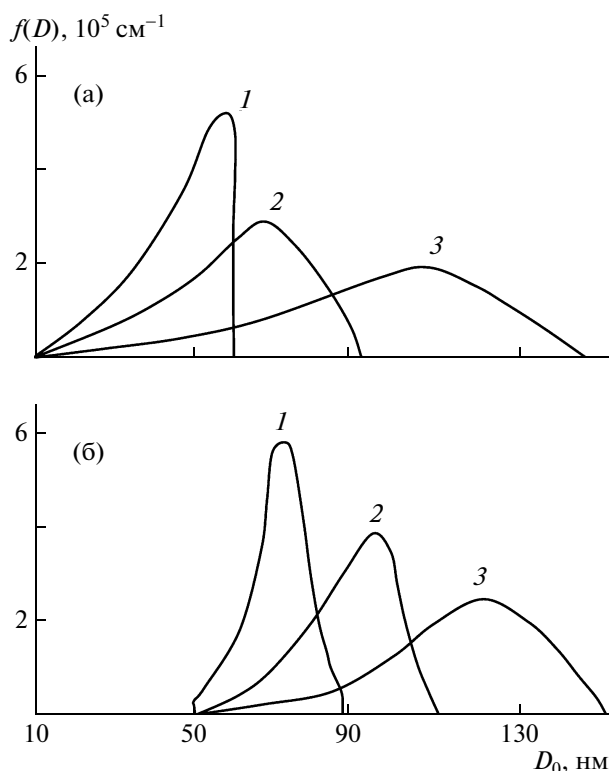


Рис. 7. Изменение распределения ПМЧ по диаметру в ходе полимеризации при конверсии $P = 5$ (1), 15 (2) и 50% (3). Исходный диаметр микрокапель 10 (а) и 50 нм (б). $a_m = 0.4 \text{ нм}^2$; $S_E = 2 \times 10^{-4} \text{ моль см}^{-3}$; $\rho = 10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Для определения влияния размера микрокапель на распределение ПМЧ по размерам с помощью решения системы уравнений (12), (13) были рассчитаны также распределения ПМЧ по размерам к концу первой стадии при разных значениях D_0 и изменения распределений в ходе полимеризации. На рис. 6 приведено распределение ПМЧ по диаметру к концу первой стадии, а на рис. 7 — изменение распределения в ходе полимеризации. Как видно на рис. 6 и 7, при увеличении размера микрокапель распределение ПМЧ по размерам становится более узким.

Ширину распределения по размерам частиц принято характеризовать коэффициентами полидисперсности: $K_V = \overline{V^2}/(\overline{V})^2$ — коэффициент полидисперсности по объему и $K_D = \overline{D^2}/(\overline{D})^2$ — коэффициент полидисперсности по диаметру. При расчетах системы (12), (13) получено, что коэффициент полидисперсности ПМЧ по объему к концу первой стадии составляет $K_V \approx 1.3$ для системы микрокапель малого размера, и он уменьшается с ростом D_0 . К концу второй стадии, а сле-

довательно, и к концу полимеризации, коэффициент K_V увеличивается до ≈ 2 , так как на третьей стадии размеры ПМЧ (если пренебречь контракцией) не меняются. Коэффициент полидисперсности по диаметру также уменьшается при увеличении D_0 . Так, к концу первой стадии K_D составляет для исходной системы микрокапель малого размера $K_D \approx 1.07$; затем в ходе полимеризации K_D уменьшается до ≈ 1.04 .

Таким образом, если исходная эмульсионная система содержит микрокапли только одного размера, в конце полимеризации коэффициент полидисперсности латексных частиц по диаметру будет близок к единице. Коэффициенты полидисперсности K_D больше 1.07, часто наблюдаемые на эксперименте, можно объяснить либо коалесценцией ПМЧ на больших конверсиях, когда частицы покрыты эмульгатором не полностью, либо тем, что исходная эмульсионная система не является монодисперсной, а содержит и мицеллы, и капли микроэмульсии. Далее будет проанализирован этот случай.

Бидисперсная система микрокапель

Чтобы определить закономерности полимеризации в случае, когда скорости образования ПМЧ из мицелл и капель микроэмульсии сопоставимы, рассмотрим бидисперсную систему, содержащую M_0 капель микроэмульсии диаметром D_0 и μ_0 мицелл диаметром d_0 , и проведем расчет процесса полимеризации в такой системе.

Образование новых капель микроэмульсии может, в зависимости от способа введения эмульгатора в систему, происходить и в процессе самой полимеризации, однако из-за отсутствия экспериментальных данных по скорости микроэмульгирования в таких системах, ее зависимости от концентрации свободного эмульгатора и его распределения между фазами ограничимся рассмотрением системы с фиксированным числом капель микроэмульсии. Учет конечной скорости образования микроэмульсии приведет лишь к изменению длительности стадии образования ПМЧ и слабо скажется на остальных характеристиках процесса.

Для описания скорости полимеризации и концентрации ПМЧ в рассматриваемой системе введем параметр Γ , характеризующий долю ПАВ, адсорбированного на поверхности микроэмульсии:

$$\Gamma = \frac{\pi M_0 D_0^2}{N_A S_E a_m(D_0)}, \quad (24)$$

где M_0 , D_0 , μ_0 и d_0 связаны соотношением

$$\frac{\pi M_0 D_0^2}{a_m(D_0)} + \frac{\pi \mu_0 d_0^2}{a_m(d_0)} = S_E N_A$$

Разобьем все ПМЧ в системе на два вида: родившиеся из мицелл (с индексом μ) и из капель микроэмульсии (с индексом M)

$$f_i(v, \phi, t) = f_{\mu,i} \delta(\phi - \phi_M) + f_{M,i}(v, \phi, t)$$

Здесь учтено, что в ПМЧ, образовавшихся из мицелл, равновесная объемная доля мономера ϕ_M устанавливается практически мгновенно. Часть ПМЧ, образовавшихся из капель микроэмульсии, к моменту времени t будет иметь объемную долю мономера, равную ϕ_M , а часть — больше ϕ_M , т.е. $f_{M,i}$ можно представить в виде суммы

$$f_{M,i} = X_i(v, t) \delta(\phi - \phi_M) + Y_i(\phi, t) \delta(v - V_0)$$

Предположим для определенности, что скорость попадания радикалов в частицу из водной фазы пропорциональна площади ее поверхности, площадь a_m постоянна, а вероятность начать полимеризацию для радикала, попавшего в мицеллу и каплю микроэмульсии, одинакова. В этом случае на первой стадии функции распределения ПМЧ по объемам $f_{M,i}$ и $f_{\mu,i}$ в приближении быстрого обрыва описываются уравнениями

$$\begin{cases} \frac{\partial f_{\mu,0}}{\partial t} = \Lambda v^{2/3} (f_{\mu,1} - f_{\mu,0}) \\ \frac{\partial f_{\mu,1}}{\partial t} + \theta_v \frac{\partial f_{\mu,1}}{\partial v} = \Lambda v^{2/3} (f_{\mu,0} - f_{\mu,1}) + \mu \delta(v - V_0) \end{cases} \quad (25)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial X_0}{\partial t} = \Lambda v^{2/3} (X_1 - X_0) \\ \frac{\partial X_1}{\partial t} + \theta_v \frac{\partial X_1}{\partial v} = \Lambda v^{2/3} (X_0 - X_1) + \\ + \frac{k_p \phi_M}{V_0} Y_1(\phi_M) \delta(v - V_0) \end{cases} \quad (26)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial Y_0}{\partial t} = \Lambda v^{2/3} (Y_1 - Y_0) \\ \frac{\partial Y_1}{\partial t} - \frac{k_p}{V_0} \frac{\partial}{\partial \phi} (\phi Y_1) = \Lambda V_0^{2/3} (Y_0 - Y_1) + \\ + \Lambda V_0^{2/3} M \delta(\phi - 1) - \frac{k_p \phi_M}{V_0} Y_1(\phi - \phi_M), \end{cases} \quad (27)$$

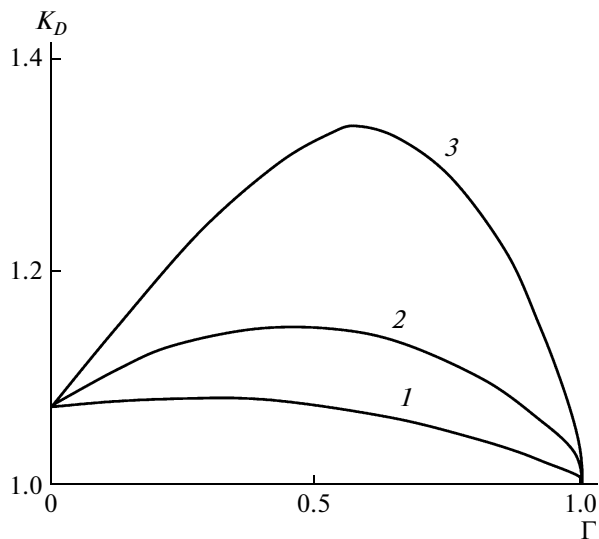


Рис. 8. Зависимость коэффициента полидисперсности распределения ПМЧ по размерам от доли ПАВ, адсорбированного на поверхности микроэмульсии (параметр Γ). $a_m = 0.4 \text{ нм}^2$; $S_E = 2 \times 10^{-4} \text{ моль см}^{-3}$; $\rho = 10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$; $d_0 = 10 \text{ нм}$; $D_0 = 80$ (1), 100 (2) и 150 нм (3).

где $\Lambda = \frac{(36\pi)^{1/3} \rho}{N_A S_E a_m}$. В безразмерном виде система уравнений (25) аналогична рассмотренной выше системе (16) со значениями параметров

$$\chi = \frac{S_E a_m N_A \theta_v}{\pi d_0^2 \rho} \frac{6}{\pi d_0^3}; \quad \mu_0 = \frac{1-\Gamma}{\pi d_0^2} S_E N_A a_m \quad (28)$$

Суммарная концентрация ПАВ в системе остается постоянной, поэтому, пренебрегая зависимостью a_m от размера частиц, получим уравнение баланса по эмульгатору для первой стадии процесса

$$\frac{\pi \mu d_0^2}{a_m} + \frac{\pi M D_0^2}{a_m} + \sum_i \iint \frac{(f_{\mu,i} + f_{M,i}) v^{2/3} \sqrt{36\pi}}{a_m} dv d\phi = S_E N_A \quad (29)$$

Предположим, что стабилизация растущей поверхности ПМЧ в присутствии мицелл происходит только за счет ПАВ, находящегося в виде мицелл (так как мицеллы содержат мало мономера), а ПАВ, адсорбированный на поверхности капель микроэмульсии, на стабилизацию растущей поверхности не расходуется. Тогда зависимость кон-

центрации капель микроэмульсии от времени будет определяться из уравнения

$$\frac{dM}{dt} = -\Lambda V_0^{2/3} M,$$

решение которого имеет вид

$$M = M_0 \exp(-\Lambda V_0^{2/3} t) \quad (30)$$

Зависимость концентрации мицелл от времени получим из уравнения (28) при учете (29).

Сначала рассмотрим исходную систему, содержащую (кроме мицелл) капли микроэмульсии большого диаметра, такого, чтобы размеры ПМЧ, образовавшихся из этих капель, в течение первой стадии не менялись. Тогда зависимость концентрации мицелл от времени будет определяться только $f_{\mu,i}$:

$$\mu = \mu_0 - \frac{1}{V_0^{2/3}} \sum_i \int f_{\mu,i} v^{2/3} dv,$$

и системы уравнений для $f_{\mu,i}$ и $f_{M,i}$ будут независимы. При этом полное число ПМЧ, образовавшихся из капель микроэмульсии N_M будет равно исходному числу капель M_0 , а число ПМЧ, образовавшихся из мицелл, N_μ , при $\kappa \gg 1$ равно $N_\mu = \mu \kappa^{-2/5}$. Полное число ПМЧ в единице объема системы составит к концу первой стадии

$$N = N_\mu + N_M = \mu_0 \kappa^{-2/5} + M_0 = N_\mu^0 \left[1 - \Gamma \left(1 - \frac{d_0}{D_0} \kappa^{-2/5} \right) \right], \quad (31)$$

где $N_\mu^0 = \frac{S_E a_m N_A}{\pi d_0^2} \kappa^{-2/5}$ — полное число ПМЧ, которое образовалось бы в системе, если бы она содержала только мицеллы. Поскольку для крупных частиц, для которых справедливы приведенные выше формулы, $M_0 \theta / V_0 \rho < 1$, то, как следует из системы (10), полное число ПМЧ будет меньше N_μ^0 .

Распределение ПМЧ по размерам представляет собой сумму двух распределений, образованных из мицелл и из капель микроэмульсии. Коэффициент полидисперсности по диаметру к концу первой стадии получим, вычислив средний диаметр и квадрат среднего диаметра ПМЧ:

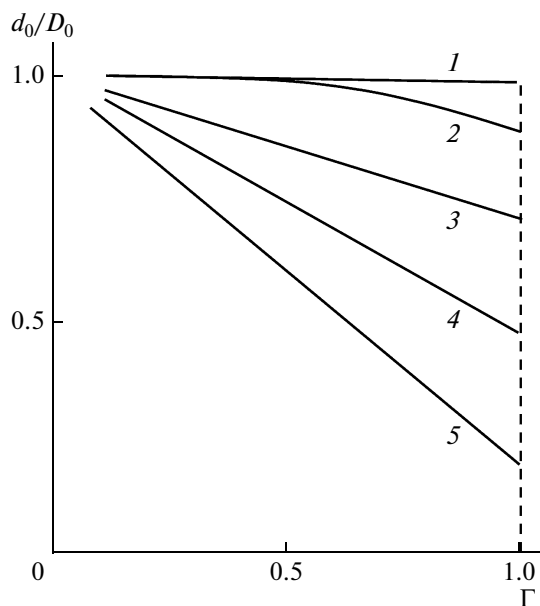


Рис. 9. Зависимость концентрации ПМЧ в системе от параметра Γ . $d_0 = 10$ нм; $D_0 = 20$ (1), 50 (2), 80 (3), 100 (4) и 150 нм (5).

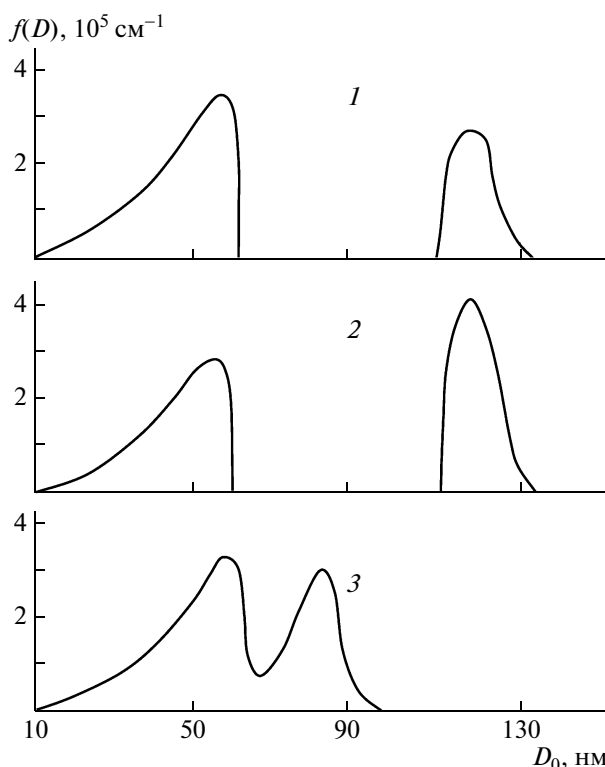


Рис. 10. Распределение ПМЧ по размерам в системах с одновременным образованием ПМЧ из мицелл и капель микроэмульсии. Конец первой стадии. $d_0 = 10$ нм; $D_0 = 100$ (1, 2) и 50 нм (3); $\Gamma = 0.25$ (1) и 0.5 (2, 3).

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{D} &= \frac{3}{4} d_0 \kappa^{1/5} \frac{1 + \frac{4M_0 D_0 \kappa^{1/5}}{3 \mu_0 d_0}}{1 + \frac{M_0 \kappa^{2/5}}{\mu_0}} \\ \bar{D}^2 &= \frac{3}{5} d_0^2 \kappa^{2/5} \frac{1 + \frac{5M_0 (D_0/d_0)^2}{3 \mu_0}}{1 + \frac{M_0 \kappa^{2/5}}{\mu_0}} \\ K_D &= \left(\frac{\bar{D}^2}{D^2} \right)^{1/2} = \frac{\left(1 + \frac{5}{3} \frac{\Gamma}{1-\Gamma} \right) \left(1 + \frac{\Gamma}{1-\Gamma} \left(\frac{d_0}{D_0} \right)^2 \kappa^{2/5} \right)}{\left(1 + \frac{4}{3} \frac{\Gamma}{1-\Gamma} \frac{d_0 \kappa^{1/5}}{D_0} \right)^2} \end{aligned} \right. \quad (32)$$

На рис. 8 приведена зависимость K_D от Γ для $\kappa = 10^4$. Как видно, коэффициент K_D к концу первой стадии зависит от отношения d_0/D_0 и максимален при

$$\Gamma = \left(1 + \frac{\frac{10}{3} \Delta^2 - \frac{4}{3} \Delta \left(\Delta^2 + \frac{5}{3} \right)}{(\Delta - 1)(\Delta - 5/3)} \right)^{-1}, \quad \Delta = \frac{d_0 \kappa^{1/5}}{D_0}$$

Если размер капель микроэмульсии не очень велик ($M_0 V_0 / k_p \rho \approx 1$), в течение первой стадии будет происходить некоторый рост их поверхности, и часть ПАВ, содержащегося в мицеллах, будет расходоваться на стабилизацию растущей по-

верхности ПМЧ, образовавшихся не только из мицелл, но и из капель микроэмульсии. Поэтому количество ПМЧ, возникших из мицелл, при одинаковом значении Γ будет меньше, чем в случае системы, содержащей крупные капли микроэмульсии. В этом случае системы уравнений (26)–(28) не являются независимыми, так как в уравнение для концентрации мицелл будут входить как $f_{\mu, i}$, так и $f_{M, i}$. На рис. 9 приведена зависимость конечного числа ПМЧ, образовавшегося в системе, от параметра Γ при разных значениях d_0/D_0 . Видно, что при незначительной разнице между размерами двух фракций концентрация ПМЧ почти не меняется, но когда размер крупных микрокапель в 5 раз и более превышает размер мелких (солюбилизированные мицеллы), концентрация ПМЧ резко падает с ростом Γ . На рис. 10 приведены рассчитанные при решении системы (26)–(28) распределения ПМЧ по размерам к концу первой стадии для разных значений Γ и d_0/D_0 . Видно, что распределение является бимодальным. Как видно на рис. 11, к концу первой стадии распределение ПМЧ по размерам в общем случае бимодальное. Пик, соответствующий меньшему диаметру, отвечает ПМЧ, образовавшихся из мицелл, большему — из капель микро-

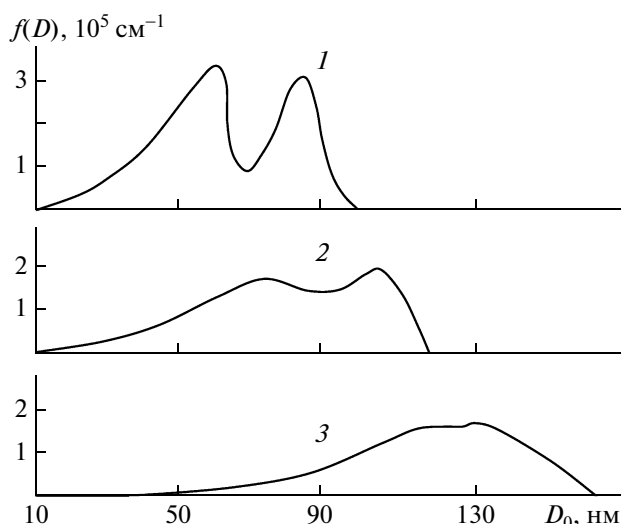


Рис. 11. Изменение распределения ПМЧ по диаметру в ходе полимеризации. $d_0 = 10$ нм; $D_0 = 50$ нм; $\Gamma = 0.5$. Конверсия мономера 3 (1), 15 (2) и 50% (3).

эмульсии. Переход от бимодального к унимодальному распределению ПМЧ по размерам к концу первой стадии осуществляется при отношении начальных размеров мицелл и капель микроэмульсии $d_0/D_0 \approx \kappa^{-1/5}$, где параметр κ определяется по формуле (29).

Поскольку скорость роста объема ПМЧ, содержащего один растущий радикал, при $\phi = \phi_M$ равна $\theta_v = k_p \frac{d_M \phi_M}{d_{II} 1 - \phi_M}$ и не зависит от объема

ПМЧ, а среднее число радикалов в ПМЧ \bar{i} в течение первой стадии меняется незначительно (иначе наблюдалось бы заметное увеличение скорости полимеризации), то и скорость увеличения объема ПМЧ с \bar{i} растущими радикалами будет постоянной на второй стадии процесса полимеризации. Скорость роста диаметра ПМЧ dD/dt связана

с $dv/dt = \theta_v \bar{i}$ равенством $\frac{dD}{dt} = \frac{\theta_v \bar{i}}{\pi D^2}$ и, следова-

тельно, уменьшается с ростом диаметра частицы, поэтому в процессе полимеризации расстояние между двумя пиками будет уменьшаться и в конце второй стадии результирующее распределение ПМЧ по размерам может в зависимости от значений параметров оказаться как бимодальным, так и широким унимодальным. Изменение распределения ПМЧ по диаметру в ходе полимеризации показано на рис. 11. Коэффициент полидисперсности по диаметру слабо изменяется с конверсией, но может быть значительно больше единицы.

Для анализа влияния распределения ПМЧ по размерам на скорость полимеризации W на стационарной стадии заменим реальное распределе-

ние по размерам, представляющее собой сумму двух относительно узких распределений, бидисперсным, т.е. представим функцию распределения ПМЧ по размерам в виде

$$F(D) = N_\mu \delta(D - D_1) + N_M \delta(D - D_2) \\ (D_1 \approx d_0 \kappa^{1/5}, \quad D_2 \approx D_1)$$

Скорость полимеризации зависит от полного числа ПМЧ в системе и среднего числа радикалов в

ПМЧ: $W = \frac{k_p}{v_M} \phi_M N \bar{i}$, где $\bar{i} = \left(\sum i (N_{M,i} + N_{\mu,i}) \right) / N$, $N = N_M + N_\mu$, N_M и N_μ — концентрации ПМЧ диаметром D_1 и D_2 соответственно, имеющих i растущих радикалов. Поскольку на второй стадии приближение быстрого обрыва может оказаться, вообще говоря, несправедливым, система уравнений для N_M и N_μ в пренебрежении десорбцией радикалов в воду имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dN_{\mu,i}}{dt} = j_1 (N_{\mu,i-1} - N_{\mu,i}) + \\ + \frac{k_o}{2v_1} [(i+1)(i+2)N_{\mu,i+2} - i(i-1)N_{\mu,i}] \\ \frac{dN_{M,i}}{dt} = j_2 (N_{M,i-1} - N_{M,i}) + \\ + \frac{k_o}{2v_2} [(i+1)(i+2)N_{M,i+2} - i(i-1)N_{M,i}] \end{cases} \quad (33)$$

где v_1 и v_2 — соответствующие объемы ПМЧ, j_i — скорости попадания радикалов в ПМЧ диаметром D_i . Если диффузионный поток радикалов в ПМЧ пропорционален их площади, то

$j_i = \rho \frac{D_i^2}{N_M D_1^2 + N_\mu D_2^2}$. Так как характерные времена

изменения числа радикалов в ПМЧ $1/j_i$ и $2V_i/k_o$ много меньше длительности второй стадии, для $N_{M,i}$ и $N_{\mu,i}$ справедлив принцип квазистационарности, и правые части системы (12) можно приравнять к нулю. Уравнения (33) аналогичны уравнениям Смита—Эварта для монодисперсной системы, решение которых получено У.Н. Stockmayer [48] и J.T. O'Tool [49]. Среднее число радикалов в ПМЧ

$$\bar{i} = \frac{N_\mu \bar{i}_1 + N_M \bar{i}_2}{N}, \quad \bar{i}_1 = \frac{a_1 I_0(a_1)}{4 I_1(a_1)}, \\ \bar{i}_2 = \frac{a_2 I_0(a_2)}{4 I_1(a_2)}, \quad (34)$$

где $a_1 = 16j_1 v_1 / k_o$; $a_2 = 16j_2 v_2 / k_o$.

$I_0(a_1)$, $I_0(a_2)$, $I_1(a_1)$, $I_1(a_2)$ – это модифицированные функции Бесселя, выражения для которых получены W.H. Stockmayer и J.T. O'Tool $I_\nu(z) =$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(z/2)^{\nu+2k}}{\Gamma(k+1)\Gamma(\nu+k+1)}, \Gamma - \text{гамма-функция.}$$

Подставив t в выражение для скорости полимеризации W , получим

$$W = \frac{k_p \phi_M}{4\nu_m} \left[N_\mu \frac{a_1 I_0(a_1)}{4 I_1(a_1)} + N_M \frac{a_2 I_0(a_2)}{4 I_1(a_2)} \right] \quad (35)$$

Если для частиц обоих типов справедливо приближение быстрого обрыва (т.е. $a_1 \ll 1$, $a_2 \ll 1$), скорость полимеризации будет зависеть лишь от суммарного числа частиц:

$$W = \frac{k_p \phi_M}{2\nu_m} [N_\mu + N_M]$$

Этот вывод верен не только для бидисперсной системы частиц, но и для системы с произвольным распределением ПМЧ по размерам, если приближение быстрого обрыва применимо ко всем частицам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена математическая модель процесса эмульсионной полимеризации плохо растворимых в воде мономеров, учитывающая основные физико-математические особенности системы и позволяющая рассчитывать одновременно такие важные параметры системы, как скорость полимеризации, зависимость конверсии от времени, концентрацию и распределение ПМЧ по размерам. На основании проведенных расчетов показано, что при увеличении размера микрокапель D_0 выше критического $D_K \approx 40\text{--}60$ нм концентрация ПМЧ и скорость полимеризации будут уменьшаться, при $D_0 < D_K$ скорость полимеризации и концентрация ПМЧ не зависят от D_0 . Распределение ПМЧ с увеличением D_0 становится более узким. При одновременном образовании ПМЧ из мицелл и микрокапель мономера распределение ПМЧ по размерам является широким и при определенных условиях бимодальным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Min K.W., Ray W.H. // J. Macromol. Sci., Macromol. Chem., C. 1974. V. 11. № 2. P. 177.
2. Lichti G., Hawkcitt B.S., Gilbert R.G., Napper D.H., Sangster D.F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 925.
3. Penlidis A., MacGregor J.F., Hamielec A.E. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1986. V. 313. P. 219.
4. Saldivar E., Dafniotis P., Ray W.H. // J. Macromol. Sci., Chem. 1998. V. 38. P. 207.
5. Harkins W.D. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 1428.
6. Юрженко А.И. // Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. № 8. С. 1171.
7. Smith W.V., Ewart R.H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 592.
8. Van Herk A.M., German A.L. // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. P. 557.
9. Gardon J.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1968. V. 6. P. 623.
10. Harada M., Nomura M., Kojima H., Eguchi W., Nagata S. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 811.
11. Hansen F.K., Ugelstad J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. P. 1953.
12. Priest W.J. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 3077.
13. Fitch R.M., Tsai C.H. // Polymer Colloids / Ed. by R.M. Fitch. New York: Plenum Press, 1971.
14. Kozempel S., Tauer K., Rother G. // Polymer. 2005. V. 46. P. 1169.
15. Tauer K., Kozempel S., Rother G. // J. Colloid Int. Sci. 2007. V. 312. P. 432.
16. Hansen F.K., Ugelstad J. // Emulsion Polymerization / Ed. by I. Piirma. New York: Acad. Press, 1982. P. 51.
17. Gao J., Pendilis A. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. P. 403.
18. Maxwell I.A., Morrisson B.R., Napper D.H., Gilber R.G. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 1629.
19. Dougherty E.P. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 3051.
20. Yeliseyeva V.I., Zuikov A.V. // Emulsion Polymerization / Ed. by I. Piirma, J. Gardon. New York ACS Symp. Ser. 1982. V. 24. P. 62.
21. Penboss I.A., Napper D.H., Gilbert R.G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1983. V. 79. P. 1257.
22. Грицкова И.А., Седакова Л.И., Мурадян Д.С., Синцаев Б.М., Павлов А.В., Праведников А.Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 2. С. 403.
23. Грицкова И.А., Каминский В.А. // Журн. физ. хим. 1996. Т. 70. № 8. С. 1516.
24. Bataille P., Gonzalez A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 1409.
25. Sudol E.D., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. P. 3499.
26. Giannetti E. // AIChE J. 1993. V. 39. P. 1210.
27. James H.L., jr., Piirma I. // Polym. Prepr. 1975. V. 16. P. 198.
28. Miller C.M., Clay P.A., Gilbert R.G., El-Aasser M.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 6. P. 989.
29. Said Z.F.M. // Makromol. Chem. 1991. V. 192. P. 405.
30. Salazar A., Gugliotta L.M., Vega J.R., Meira G.R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 3582.
31. Morbidelli M., Storti G., Carra S. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 901.

32. *Bataille F., Bataille P., Fortin R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. P. 1471.
33. *Кучанов С.И.* // Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1975. Т. 7. С. 167.
34. *Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И.* Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976.
35. *Thickett S.C., Gilbert R.G.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 6495.
36. *Kusters J.M.H., Napper D.H., Gilbert R.G., German A.L.* // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 7043.
37. *Anderson C.D., Sudol E.D., El-Aasser M.S.* // J. App. Polym. Sci. 2003. V. 90. P. 3987.
38. *Morton M., Kaizerman S., Altier M.W.* // J. Colloid Sci. 1954. V. 9. № 4. P. 300.
39. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
40. *Луховицкий В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 319.
41. *Мельвин-Хьюз Е.А.* Равновесие и кинетика реакций в растворе. М.: Химия, 1975.
42. *Хаддаж М., Литвиненко Г.И., Грицкова И.А., Каминский В.А., Праведников А.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 339.
43. *Письмен Л.М., Кучанов С.И.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1055.
44. *Van der Hoff J.W.* // J. Polym. Sci. 1958. V. 33. P. 487.
45. *Gerrens H.* // Z. Elektrochem. 1956. V. 60. № 4. S. 400.
46. *Van der Hoff V.M.W.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 44. P. 241.
47. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
48. *Stockmayer W.H.* // J. Polym. Sci. 1957. V. 24. № 2. P. 314.
49. *O'Tool J.T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. № 4. P. 1291.