

Член-корреспондент АН СССР В. В. КАФАРОВ, И. Н. ДОРОХОВ,
Л. В. ДРАНИШНИКОВ, Х. БУЛЛЕ

О ДИФФУЗИОННЫХ ЯВЛЕНИЯХ В ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Обычно математическое описание процесса эмульсионной полимеризации сводят либо к детерминированной кинетической модели⁽¹⁻³⁾, либо к модели, основанной на вероятностных представлениях^(4, 5). В основе этих подходов лежит допущение о том, что скорость поступления мономера к полимер-мономерным частицам превосходит скорость полимеризации в последних, т.е. процесс не лимитируется диффузией. Однако экспериментальному и теоретическому анализу этого ключевого допущения в эмульсионной полимеризации до сих пор уделялось сравнительно мало внимания. Одними из немногих работ, где делается попытка получить качественные и количественные оценки диффузионных явлений в эмульсионной полимеризации, являются работы^(6, 7). Здесь изменение концентрации C_2 мономера в водной фазе определяется уравнением:

$$\frac{dC_2}{dt} = 4\pi D_1 [NR_R(C_1 - C_2) - nR_V(C_2 - C_3)], \quad (1)$$

где N — число капель в 1 см³ эмульсии; R_R — радиус капли; C_1 — концентрация мономера на границе раздела фаз капля мономера — водная фаза, D_1 — коэффициент диффузии в водной фазе; n — число частиц в 1 см³ эмульсии; R_V — радиус частицы, C_3 — концентрация мономера на границе раздела фаз водная фаза — частица.

Полагая $C_3=0$ и принимая гипотезу (квазистационарности) $dC_2/dt=0$, автор на основании уравнения (1) и уравнения Смолуховского⁽⁸⁾ получает скорость максимально возможного диффузионного потока к поверхности частицы в виде:

$$q = 4\pi R_V R_R D_1 N C_1 / (NR_R + nR_V). \quad (2)$$

Анализ влияния параметров уравнения (2) на величину диффузионного потока приводит к выводу, что скорость диффузии к частицам для большинства мономеров больше, чем скорость полимеризации.

Этот вывод вряд ли можно считать полностью корректным, так как он основан на ряде весьма сильных допущений. 1) Принято идеальное перемешивание в сплошной фазе (как следует из уравнения (1)). Однако весьма вероятно, что из-за малых размеров частиц дисперсной фазы ($\approx 10^{-5}$ – 10^{-6} см) последние будут переноситься вихрями турбулентных пульсаций сплошной фазы, оставаясь в покое относительно несущей жидкости. Поэтому следует ожидать, что массоперенос к частицам будет определяться в основном механизмом молекулярной нестационарной диффузии. 2) Концентрация мономера на поверхности частиц в течение всего процесса принимается равной нулю, что маловероятно как в случае реакции на поверхности, так и в случае, когда реакция идет в объеме частицы. 3) Оценка области протекания реакции ведется по величине максимального диффузионного потока. Однако в условиях, близких к равновесным, реальные диффузионные потоки могут быть много ниже максимальных возможных, снижаясь до нуля. 4) Принята гипотеза квазистационарности, в то время как процесс эмульсионной полимеризации, обычно

осуществляемый в аппаратах периодического действия, является существенно нестационарным.

В настоящей работе предпринята попытка на основании уточненных оценок вклада диффузионных эффектов и некоторых экспериментальных результатов показать важность учета диффузионных явлений при моделировании и расчете процесса эмульсионной полимеризации.

Процесс эмульсионной полимеризации является характерным примером гетерофазного процесса, который в силу малых размеров частиц дисперсной фазы может рассматриваться как процесс физико-химического взаимодействия между отдельными взаимопроникающими континуумами сплошных сред (каплями мономера, частицами полимера, водной фазой). Уравнение сохранения массы такого многофазного многоскоростного континуума можно записать в виде

$$\partial C_i / \partial t + V_i \nabla C_i = D_i \Delta C_i + W_i, \quad (3)$$

где C_i , D_i , W_i , V_i — вектор состава, матрица коэффициентов диффузии, вектор скоростей реакции, вектор скоростей перемещения частиц соответственно, относящиеся к i -й фазе.

В силу малых размеров частиц дисперсной фазы, весьма вероятно, что они полностью переносятся пульсациями сплошной фазы, оставаясь в покое относительно несущей жидкости, т. е. в системе отсчета, связанной с частицами дисперсной фазы, $V_i \approx 0$. При этом уравнение (3) приводится к уравнениям нестационарной молекулярной диффузии в фазах:

$$\partial C_i / \partial t = D_i \Delta C_i + W_i. \quad (4)$$

Помещая начало координат в центр полимер-мономерной частицы и переходя к сферическим координатам, на основании (4) получим двухслойную сферическую краевую задачу для процесса эмульсионной полимеризации малорастворимого в воде мономера в изотермических условиях:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_2 \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) - K_p C_1 R', \quad 0 \leq r \leq R_q, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) \quad R_q \leq r \leq L - R_R, \quad (6)$$

$$C_2|_{r=0} = C^*; \quad C_1|_{r=0} = C^{**}; \quad C_1|_{r=0} < \infty; \quad C_2|_{r=L-R_R} = C^*; \quad (7)$$

$$C_2|_{r=R_q+0} = \alpha C_1|_{r=R_q-0}; \quad D_1 \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=R_q+0} = D_2 \frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=R_q-0}$$

$$\frac{\partial R_R}{\partial t} = -D_1 \frac{M_m}{\gamma} \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=L-R_R}; \quad \frac{\partial R_q}{\partial t} = D_2 \frac{M_m}{\gamma} \frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=R_q} \quad (8)$$

Здесь K_p — константа роста цепи; D_2 — коэффициент диффузии мономера в частице; C_1 — концентрация мономера в частице, α — коэффициент распределения мономера между водной фазой и частицами; R' — концентрация радикалов в частице; L — среднее расстояние между центрами капли и частицы; r — текущее расстояние от центра частицы; M_m , γ — молекулярная масса и удельный вес мономера соответственно.

При решении полной кинетической задачи уравнения (5)–(8) должны быть дополнены недостающими соотношениями из известной кинетической модели процесса эмульсионной полимеризации (2). Однако при оценке величины диффузионного потока на полимерную частицу достаточно ограничиться решением уравнений (5)–(8) в отсутствие химической реакции, но при условии $C_1|_{t=0} = 0$. В такой постановке решение задачи (5)–(8), рассматриваемое от момента $t > 0$ вплоть до момента до-

стижения равновесных концентраций в водной фазе и частице, определяет весь диапазон возможных диффузионных потоков на полимерную частицу. Предлагаемый подход не содержит допущения об идеальности смешения в водной фазе, не требует равенства нулю концентрации на поверхности частицы при $t > 0$ и рассматривает задачу как существенно нестационарную. Решение задачи (5)–(8) в указанной постановке, полученное методом разделения переменных, имеет вид:

$$C(t, r) = \frac{D_2 R_q}{\alpha r} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\omega_1 R_q \operatorname{ctg}(\omega_1 R_q) - 1}{\lambda_k (M_1 + M_2)} R_n(r) e^{-\lambda_k t}, \quad (9)$$

$$M_1 = \frac{R_q^2}{2\alpha^2} \left[\frac{R_q}{\sin^2(\omega_1 R_q)} - \frac{1}{\omega_1} \operatorname{ctg}(\omega_1 R_q) \right], \quad \omega_1 = \sqrt{\frac{\lambda_k}{D_2}},$$

$$M_2 = \frac{R_q^2 \alpha^2}{2} \left\{ \frac{L - R_k - R_q}{\sin^2[\omega_2 (L - R_k - R_q)]} - \frac{1}{\omega_2} \operatorname{ctg}[\omega_2 (L - R_k - R_q)] \right\}, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{\lambda_k}{D_1}},$$

$$R_n(r) = \begin{cases} \frac{R_q C^* \sin(\omega_1 r)}{\alpha \sin(\omega_1 R_q)}, & 0 \leq r \leq R_q, \\ \frac{\alpha R_k C^* \sin[\omega_2 (L - R_k - r)]}{\sin[\omega_2 (L - R_k - R_q)]}, & R_q \leq r \leq L - R_k; \end{cases}$$

λ_k — корни характеристического уравнения:

$$A \operatorname{ctg}(\omega_1 R_q) - B \operatorname{ctg} \left[\omega_1 \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} (L - R_k - R_q) \right] = \frac{C}{\omega_1};$$

$$A = \frac{1}{\alpha} D_2 R_q; \quad B = \alpha \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} D_1 R_q; \quad C = \frac{1}{\alpha} D_2 - \alpha D_1.$$

Диффузионный поток мономера к поверхности частицы есть:

$$q = 4\pi R_q^2 D_1 D_2 C^* \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[\omega_1 R_q \operatorname{ctg}(\omega_1 R_q) - 1] \{ \omega_2 R_q \operatorname{ctg}[\omega_2 (L - R_k - R_q)] - 1 \}}{\lambda_k (M_1 - M_2)} e^{-\lambda_k t} \quad (10)$$

Исследование ряда (10) показало, что при учете первых десяти корней λ_k характеристического уравнения, остаток ряда принимает пренебрежимо малые значения. Расчет диффузионного потока к поверхности отдельной частицы выполнялся при следующих исходных данных (для случая полимеризации стирола): $D_1 = 10^{-5}$ см²/сек, $D_2 = 10^{-7}$ см²/сек, $R_k = 4,92 \cdot 10^{-5} - 2,04 \cdot 10^{-5}$ см; $R_q = 0,5 \cdot 10^{-6} - 4,8 \cdot 10^{-6}$ см, $C^* = 2,3 \cdot 10^{18}$ молек/см³, $\alpha = 0,7 \cdot 10^{-3}$. Результаты расчета показали, что диффузионный поток в принятом диапазоне изменения размеров капель и частиц составляет величину порядка $(0,2 \cdot 10^3 - 0,4 \cdot 10^3)$ молек/сек, которая оказалась значительно ниже скорости полимеризации стирола (стирол при 50° С полимеризуется со скоростью около 1200 молек/сек в одной активной частице), т. е. процесс лимитируется диффузией.

Для подтверждения влияния диффузии на процесс эмульсионной полимеризации был поставлен эксперимент. В исходном состоянии система представляет собой три фазы: водная фаза, капли мономера, латексные частицы. Мономерная фаза состоит из двух мономеров: стирола и акрилонитрила в азеотропном соотношении. В этом случае совместная полимеризация может рассматриваться как полимеризация с одним мономером. Опыты проводились в металлическом реакторе емкостью 1,5 л. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось с помощью лопастной мешалки с числом оборотов $n = 600$ об/мин. В течение опыта реакционная смесь находилась под газовой подушкой из азота. В опытах варьировались

Таблица 1

№№ п.п.	T, °C	m_{M_0}/m_{P_0}	$C_{и}$, усл. ед.	$C_{э}$, усл. ед.	dU_M/dt , мин ⁻¹	$\frac{d \ln(1 - U_M)}{-U_M}/dt$, мин ⁻¹	$C_4 \left[\frac{m_{ML}}{m_P} \right]$	P_n
1	72	4	0,6	1,5	0,074	0,120	0,96	24 300
2	72	4	0,6	0,8	0,071	0,110	1,08	
3	72	4	0,6	0,8	0,070	0,106	1,12	
4	72	4	0,6	0,8	0,068	0,102	1,15	
5	72	4	0,2	0,8	0,066	0,104	1,02	
6	72	4	0,4	0,8	0,075	0,118	1,05	
7	72	4	0,4	1,5	0,067	0,116	0,85	
8	72	4	0,2	1,5	0,069	0,107	1,05	
9	72	1,08	0,4	1,2	0,089	0,121	0,62	11 300
10	72	1,08	0,4	1,2	0,096	0,121	0,7	

Примечание. m_{M_0} , m_{P_0} , m_{ML} , m_P — соответственно начальная масса мономера в реакционной смеси, масса полибутадиена в латексных частицах, масса мономера в латексных частицах, масса полимера в латексных частицах.

следующие параметры: концентрация инициатора ($C_{и}$), концентрация эмульгатора ($C_{э}$), содержание латекса-затравки. Измерялись степень конверсии мономера (U_M) и средняя степень полимеризации (P_n) в зависимости от времени реакции. Величина концентрации мономера C_4 в латексных частицах зависит от соотношения скоростей двух процессов: диффузии мономера из капель в латексные частицы и расхода мономера в частицах в ходе полимеризации. Если скорость диффузии мономера достаточно велика, то C_4 стремится к равновесному значению C_4^p , которое определялось следующим образом. К заданному количеству полибутадиенового латекса добавлялась мономерная эмульсия с определенным количеством мономера. После интенсивного перемешивания центрифугированием отделялись оставшиеся мономерные капли и снова определяли количество мономера в частицах. Было найдено, что значение равновесной концентрации есть $C_4^p=1,3$. Действительные значения C_4 определялись из кривой зависимости степени конверсии мономера от времени. Значения C_4 для разных условий проведения эксперимента приведены в табл. 1, из которой видно, что во всех случаях действительные значения C_4 заметно ниже равновесного значения $C_4^p=1,3$. Это можно объяснить тем, что диффузия мономера в водной фазе тормозит поступление мономера к частице, обуславливая тем самым более высокую конверсию в частице, т. е. более низкое содержание в ней мономера. Интересно отметить, что C_4 снижается с ростом числа частиц N_L (табл. 1, №№ 9, 10).

По-видимому, увеличение числа частиц приводит к ухудшению условий транспорта молекул мономера от капель к частицам (блокировка частиц друг другом), что ведет к уменьшению среднего диффузионного потока к частицам и соответственно к уменьшению концентрации мономера в частицах. Указанный факт подтверждается также средней степенью полимеризации.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Высшая техническая школа химии
г. Мерзбург, ГДР

Поступило
23 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Sato, I. Taniyama, Kogyo Kagaku Zasshi, v. 68, 1, 67, 106 (1965). ² С. Н. Саугин, П. А. Кулле, Н. И. Смирнов, ЖПХ, т. 42, 4, 846 (1969). ³ Г. П. Устюжанина, С. Н. Саугин и др., ЖПХ, т. 44, 9, 2025 (1971). ⁴ Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, ДАН, т. 187, 368 (1969). ⁵ G. M. Saidel, S. Katz, J. Polym. Sci., Part C, v. 27, 149 (1969). ⁶ B. W. Brooks, Brit. Polym. J., v. 2, 1, 197 (1970). ⁷ B. W. Brooks, Brit. Polym. J., v. 3, 6, 269 (1971). ⁸ M. V. Smoluchowski, Zs. phys. Chem., B. 92, 2, 129 (1918).