

О закономерностях эмульсионной полимеризации

Л. Г. Мелкозян

Предложена новая модель эмульсионной системы полимеризации, согласно которой: а) генерация радикалов, активация мономера, рост и обрыв цепей протекают в слое эмульгатора, на разделе фаз; б) по топомхимическим и кинетическим особенностям эмульсионные системы полимеризации с маслорастворимыми и водорастворимыми инициаторами идентичны; единственная разница в том, что маслорастворимые инициаторы мигрируют в зону реакции совместно с мономером в строго определенном соотношении, а водорастворимые — независимо от мономера; в) в адсорбционном слое эмульгатора (включая и мицеллы) молекулы мономера определенным образом ориентированы и поляризованы, поэтому активация мономера и рост цепи осуществляются коллективным актом; г) все вторичные реакции (разветвление, сшивание, реакция регулятора с мономером и другие) в основном протекают внутри полимерно-мономерных частиц.

На основании выбранной модели выведены уравнения зависимости скорости и степени полимеризации от концентраций инициатора и эмульгатора, скорости миграции мономера из капель и из полимерно-мономерной частицы в зону реакции.

В широком интервале концентраций инициатора и эмульгатора во всех этапах эмульсионной полимеризации выведенные уравнения хорошо согласуются с опытом.

Топохимические и кинетические особенности эмульсионной полимеризации изучались многими исследователями.

Ранние исследователи [1] считали, что инициирование полимеризации происходит на поверхности раздела вода—мономер, и цепь растет внутри мономерной фазы. Другая ранняя теория, развитая Фикенчером [2], полагает местом реакции водную фазу. Хенгстенберг [3], по-видимому, первый экспериментально установил значение мономера, растворенного в мицеллах эмульгатора. В дальнейшем было показано, что объем образующихся полимерных частиц значительно меньше объема капель эмульсии [4—7] и что скорость полимеризации не зависит от степени дисперсности эмульсии [8—10]. На основании ряда исследований [8—15] была развита теория, согласно которой процесс полимеризации протекает в мицеллах эмульгатора и, по мере образования полимерно-мономерных частиц, — в объеме этих частиц. Предполагается, что единственными центрами реакции при эмульсионной полимеризации являются [11—15] набухшие мономером мицеллы, а после их исчезновения — частицы полимера, находящиеся в коллоидной дисперсии в среде, содержащей растворимый инициатор. Мономер и содержащиеся в нем примеси диффундируют через воду из мономерной фазы к реагирующим центрам. Число растущих радикалов может увеличиваться, пока в системе еще находятся мицеллы. Количественные закономерности вышеуказанной точки зрения, согласно которой скорость полимеризации определяется числом полимерных частиц, были развиты Смитом и Эвартом [16]. Однако, эта теория относится к процессам, происходящим после перехода эмульгатора в адсорбционные слои полимерных частиц и не может быть распространена на весь процесс эмульсионной полимеризации. Кроме того, теория Смита—Эварта не учитывает химической и фи-

зической роли адсорбционного слоя в процессах генерации радикалов, инициирования мономера, роста и обрыва цепи.

Согласно теории, выдвинутой Медведевым с сотрудниками [17—22], на любом этапе эмульсионной полимеризации все элементарные акты (активация мономера, рост и обрыв цепей) происходят вблизи молекул эмульгатора, находящихся в виде мицелл или адсорбционных защитных слоев на полимерных частицах, в узкой зоне адсорбционного слоя. Ширина этой зоны регулируется условиями диффузии и в течение всего процесса сохраняется постоянной. Объем этой зоны (эффективный объем, в котором протекает полимеризация) пропорционален поверхности адсорбционных слоев, т.е. общему количеству эмульгатора в системе. Предполагается [17—19], что постоянное количество эмульгатора в реакционной системе обуславливает постоянство суммарной поверхности полимерных частиц, следовательно, и постоянство скорости полимеризации во времени. Действительно, было обнаружено [23—24], что увеличение суммарной поверхности полимерных частиц приводит к коалесценции. Однако, необходимо учесть и то, что примерно при 50% насыщении поверхности эмульгатором полимерная частица сохраняет устойчивость [25—28]. Предполагается [17], что в эмульсионной системе мицеллы не образуют самостоятельной фазы, они обладают свойством молекулярных роев и при столкновениях обмениваются между собою и адсорбционными слоями эмульгатора на поверхности полимерных частиц своими составными компонентами. Однако, имеются все основания полагать, что мицеллы являются самостоятельными кинетическими единицами, обладают определенной пластинчатой формой с микрофазной поверхностью. По-видимому, общая поверхность, создаваемая молекулами эмульгатора на разделе фаз, мало зависит от „мицеллярного“ или адсорбированного состояния молекул. Адсорбированное на полимерной частице состояние молекул эмульгатора отличается от „мицеллярного“ энергетической выгодностью и поэтому, с появлением в системе полимерных частиц, молекулы эмульгатора из мицеллярного состояния переходят (с выигрышем энергии адсорбции) на поверхность частиц.

Согласно теории Медведева, для эмульсионной полимеризации типичными являются следующие случаи: 1. Инициатор преимущественно растворим в водной фазе; тут следует различать две возможности: а) первичные радикалы образуются в водной фазе и часть из них рекомбинируется, а часть захватывается адсорбционным слоем; б) инициатор, находящийся в водной фазе адсорбируется в поверхностных слоях эмульгатора. Первичные радикалы образуются в зоне адсорбционных слоев. 2. Инициатор преимущественно растворим в углеводородной фазе. В случае, когда гибель радикалов R_{W} в водной фазе преобладает над захватом их адсорбционными слоями, для общей скорости полимеризации получается [17]:

$$W_{\text{общ}} = K [I]^{1/2} (M) [S], \quad (1)$$

где $[I]$ — концентрация инициатора в водной фазе, $[S]$ — концентрация эмульгатора в той же фазе, (M) — концентрация мономера в адсорбционном слое. Если же преобладающая часть радикалов водной фазы R_{W} захватывается адсорбционными слоями, то

$$W_{\text{общ}} = K [I]^{1/2} (M) [S]^{1/2}. \quad (2)$$

Для случая 1б получено:

$$W_{\text{общ}} = K [I]^{1/2} (M) [S]. \quad (3)$$

При больших (относительно эмульгатора) концентрациях инициатора скорость процесса не зависит от концентрации инициатора

$$W_{\text{общ}} = K_p \frac{2K_1}{K_2} (M^2) [S]. \quad (4)$$

Уравнения (2) и (3) хорошо согласуются с опытом при относительно малых концентрациях инициатора и эмульгатора. При больших концентрациях инициатора

(или эмульгатора) наблюдается значительное отклонение скорости относительно вычисленной. В ряде работ [17, 33, 34] авторы объясняют это гибелью растущих цепей в результате взаимодействия с первичными радикалами, что, на наш взгляд, мало убедительно. Несоответствие теории с опытом можно объяснить тем, что при больших концентрациях инициатора адсорбционный слой насытится последним, и дальнейшее увеличение концентрации его не может привести к увеличению концентрации инициатора в адсорбционном слое (в зоне реакции), следовательно, и к увеличению скорости полимеризации. При больших концентрациях эмульгатора водная фаза лишится инициатора, и дальнейшее ее увеличение не может привести к образованию новой активной поверхности, следовательно, и к увеличению скорости полимеризации. И действительно, при эмульсионной полимеризации стирола [29—31] как водорастворимыми, так и маслорастворимыми инициаторами, в области малых концентраций скорость полимеризации V меняется с концентрацией эмульгатора $[S]$ либо по закону $V = K[S]^{1/2}$ для водорастворимого инициатора, либо по линейному для углеводородорастворимого, а с концентрацией инициатора $[I]$ — по закону $V = K[I]^{1/2}$. Дальнейшее повышение концентрации инициатора (или эмульгатора) практически перестает влиять на скорость процесса.

Специфическое действие эмульгаторов на полимеризационный процесс остается тем же и в случаях изопрена [32] и метилметакрилата [33, 34], стабилизированных различными неионогенными эмульгаторами, а также в опытах по иницированию полимеризации другими маслорастворимыми инициаторами [35—40].

На примере полимеризации стирола установлен [41—42] весьма любопытный факт, что соотношение количеств стирольной и водной фаз не оказывает никакого влияния на скорость полимеризации, число частиц полимера, концентрацию мономера в латексных частицах и среднюю степень полимеризации.

Истолковывая эмульсионную полимеризацию как статистический процесс, Бродиян считает [43—44], что в зависимости от размера частиц полимеризация может протекать как на поверхности, так и в объеме их.

В существующих теориях эмульсионной полимеризации не учтен весьма существенный фактор — наличие огромной поверхности раздела фаз, отношение величины которой к объему системы (или полимерных частиц) порядка 10^8 см^{-1} (рассчитано по данным Харкинса [12, 15]). Если считать, что поверхностная концентрация инициатора даже в 10^5 раз меньше объемной, то все же более 80% введенного в систему водорастворимого инициатора окажется в адсорбционном слое. Если учесть и то, что в адсорбционном слое энергия активации значительно меньше [17], чем в водной или мономерной фазах, то уверенно можно сказать, что генерация радикалов происходит в адсорбционном слое. Можно полагать, что кинетической характеристикой эмульсионной полимеризации является зависимость скорости полимеризации от концентраций инициатора и мономера, отнесенных к суммарной поверхности эмульгатора в единице объема водной фазы. Поэтому, как впервые установил С. С. Медведев, при выборе модели эмульсионной системы полимеризации поверхность, создаваемая молекулами эмульгатора на разделах фаз, должна быть осью этой модели.

Выбор модели эмульсионной системы полимеризации

Критическое рассмотрение существующего материала по эмульсионной полимеризации показывает, что особенности топохимии, ки-

тики и механизма этой полимеризационной системы окончательно не выяснены. На наш взгляд, это связано с тем, что описанные в литературе модели эмульсионной системы полимеризации отражают не все особенности основных этапов этой системы.

В настоящей работе мы попытались выбрать подходящую модель для эмульсионной системы полимеризации и на основании выбранной модели выявить некоторые закономерности кинетики и механизма эмульсионной полимеризации. Анализ литературного материала и данных исследований (по эмульсионной полимеризации хлоропрена), проведенных в нашей лаборатории, привели нас к выбору следующей модели эмульсионной системы:

1. На всех этапах эмульсионной полимеризации генерация радикалов, активация мономера, рост и обрыв цепей протекают в слое эмульгатора, находящегося в виде мицелл или адсорбционных слоев на полимерных частицах и на каплях мономера. Ввиду того, что суммарная поверхность капель мономера составляет весьма малую долю суммарной поверхности мицелл или полимерных частиц, то величина ее практически не влияет на скорость полимеризации.

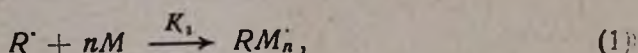
2. В топохимическом отношении эмульсионные системы полимеризации с водорастворимыми и маслорастворимыми инициаторами не отличаются друг от друга. Их отличие заключается в том, что водорастворимый инициатор мигрирует в зону реакции независимо от мономера, а маслорастворимый инициатор мигрирует в зону реакции совместно с мономером в строго определенном соотношении.

3. В начальных стадиях процесса полимеризации поверхность раздела фаз насыщена молекулами эмульгатора. После же исчезновения мицелл рост полимерных частиц продолжается и происходит увеличение суммарной поверхности раздела фаз системы. Однако, по ходу полимеризации суммарная поверхность, занимаемая молекулами эмульгатора, практически остается неизменной. Скорость полимеризации зависит от величины именно этой поверхности $S_a = (a_0 - a_1) N_0 S_0 / MV = K_s C_s$, где a_0 — количество эмульгатора в объеме водной фазы V ; M — молекулярный вес эмульгатора; a_1 — молекулярно-растворенное количество эмульгатора; N_0 — число Авогадро, S_0 — поверхность, занимаемая одной молекулой эмульгатора на разделе фаз, $K_s = N_0 S_0 / M$ — поверхность, занимаемая 1 г эмульгатора, а $C_s = (a_0 - a_1) / V$ — мицеллярная концентрация эмульгатора (г/100 мл водной фазы).

4. До момента исчезновения капель активация мономера, рост и обрыв цепей протекают в условиях постоянной двусторонней (из капель и частиц) миграции мономера и других компонентов в зону реакции. На этом этапе процесса скорость миграции мономера из капель значительно больше скорости полимеризации. После исчезновения мономерной фазы полимеризация продолжается также в адсорбционном слое пропорционально величине активной поверхности S_a и скорости миграции мономера из объема частиц в зону реакции.

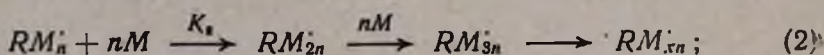
5. Миграция мономера из капель в зону реакции, в основном, происходит в моменты наиболее близкого расстояния частиц от капель, как бы минуя водную фазу. Поэтому, она должна сильно зависеть от числа и размера (подвижности) мицелл (в начале процесса) и частиц полимера (на последующих стадиях процесса). При этом возможны как коллективные, так и одиночные переходы молекул мономера в зону реакции.

6. В мицеллах эмульгатора и в адсорбционном слое молекулы мономера определенным образом ориентированы—поляризованы, и поэтому активация мономера осуществляется коллективным актом, т. е. радикал $R^\cdot$ инициирует процесс по реакции:

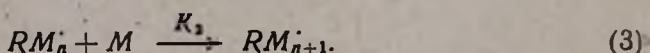


где M — молекула мономера, n — среднее число молекул мономера в одной мицелле. По всей вероятности, n зависит от природы применяемого эмульгатора (полярности его молекулы) и от температуры.

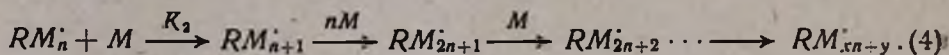
За актом активации следует рост цепи: а) за счет встреч образовавшихся активных цепей с мицеллами и каплями мономера:



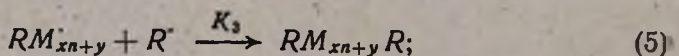
б) за счет встреч одиночных молекул мономера (мигрирующих из капель или водной фазы) с активными цепями:



7. По ходу процесса (от начала полимеризации до исчезновения мономерной фазы) рост цепи осуществляется одновременно как коллективными, так и одиночными актами, по закону статистики.



Активные точки на поверхности раздела фаз действуют поочередно, меняясь местами, а миграция мономера как в действующие точки, так и недействующие (где рост цепи временно приостановлен) протекает с одинаковой скоростью. Следовательно, когда в действующей точке протекает реакция (4), то во временно недействующей точке идет накопление молекул мономера и их ориентация. С поступлением (подходом) радикалов в недействующей точке начинается активация по реакции (1), а в действующей — обрыв по схеме:



здесь x и y должны быть одного порядка.

При окислительно-восстановительных системах (например, персульфат калия + меркаптан), где регулятор является одновременно и инициатором [45] и передатчиком, скорость полимеризации должна

быть значительно больше, чем при одном инициаторе. При этом, увеличение скорости полимеризации может иметь определенный предел (в идеальном случае примерно в 2 раза). Это объясняется тем, что при наличии регулятора число действующих точек на поверхности раздела фаз увеличится, т. к. с подходом регулятора к активной точке происходит только передача цепи.

В случае применения только инициатора, когда регулирование протекает по реакции (5), из максимально возможных реакционно-способных точек, в каждый дифференциальный момент, действовать будет только их половина.

8. Все вторичные реакции (разветвление, сшивание, реакции регулятора с непрореагировавшим мономером и молекулами уже сформировавшегося полимера и другие) в основном протекают внутри полимерно-мономерных частиц.

О кинетике эмульсионной полимеризации

Из вышеизложенных положений следует, что скорость эмульсионной полимеризации V пропорциональна: а) величине активной поверхности раздела фаз — $S_a = K_s C_s$, б) концентрации инициатора в адсорбционном слое, т. е. в зоне реакции — C_a и в) концентрации мономера в адсорбционном слое — C_m

$$V = K_p S_a C_a C_m = K_p K_s C_s C_a C_m. \quad (1)$$

Необходимо учесть, что зависимость C_a от концентрации инициатора в водной (или мономерной) фазе C_n должна иметь предел насыщения, т. е. выше некоторого предельного значения $C_n = C_{пр}$ адсорбционный слой насытится инициатором, и дальнейшее увеличение C_n не может привести к росту C_a . Таким образом, концентрация инициатора в адсорбционном слое C_a , отнесенная к единице объема водной фазы, выразится экспоненциальным уравнением:

$$C_a = C_m \frac{C_s C_n}{C_{пр}} \cdot e^{-\frac{C_n}{C_{пр}}}. \quad (2)$$

Величина C_m , по всей вероятности, должна зависеть от природы эмульгатора и состояния поверхностного слоя. Однако, для данной системы C_m останется величиной постоянной.

Подставляя значение C_a из (2) в уравнение (1), получим:

$$V = K_p K_s C_m C_s^2 \frac{C_n}{C_{пр}} \cdot e^{-\frac{C_n}{C_{пр}}} C_m. \quad (3)$$

Поверхностная концентрация мономера в адсорбционном слое (в зоне реакции) C_m , в произвольный момент времени протекания процесса, определится суммой скоростей миграции мономера из капель (V_1) и объема полимерно-мономерной частицы (V_2) в зону реакции и скоростью полимеризации:

$$C_m = K_m \frac{V_1 + V_2}{V}. \quad (4)$$

Подставляя значение C_m в уравнение (3), получим:

$$V = \left[K_p K_s C_m K_m (V_1 + V_2) C_s^2 \frac{C_n}{C_{np}} \cdot e^{-\frac{C_n}{C_{np}}} \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Нетрудно доказать, что до момента исчезновения мономерной фазы $V_1 \gg V_2$ и, кроме того, $(V_1 + V_2)$ практически останется неизменной. Тогда уравнение (5) примет вид:

$$V = K C_s \left(\frac{C_n}{C_{np}} \cdot e^{-\frac{C_n}{C_{np}}} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где $K = [K_p K_s C_m K_m (V_1 + V_2)]^{1/2}$ — постоянная для данной эмульсионной системы величина, а $C_{np} = K_{np} \cdot C_s$.

Из уравнения (6) следует, что с увеличением концентрации инициатора или эмульгатора скорость полимеризации увеличивается, стремясь к своему предельному значению (при $C_n = C_{np}$), которое практически не зависит от концентрации инициатора, а зависит от концентрации эмульгатора, т. е. при $C_n \geq C_{np}$:

$$V = K e^{-1/2} C_s. \quad (7)$$

Однако, необходимо учесть, что линейная зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора может выполняться до определенного значения C_s , выше которой V монотонно уменьшаясь, достигнет постоянной, не зависящей от C_s величины. Это можно объяснить тем, что с увеличением C_s водная фаза постепенно обедняется инициатором и при определенном значении C_s практически лишится инициатора. Поэтому, дальнейшее увеличение C_s не может привести к увеличению количества инициатора в адсорбционном слое (отнесенном к единице объема водной фазы), ввиду чего скорость полимеризации станет постоянной.

В случаях, когда по ходу полимеризации соблюдается условие $C_n > C_{np}$, с ростом C_s , прежде чем лишиться инициатора, водная фаза „насытится мицеллами“, и дальнейшее увеличение C_s приведет к структурированию мицелл. При этом пластинчатые мицеллы определенным образом (полярными поверхностями) ориентируясь друг относительно друга, будут образовывать парные (возможно и тройные) группировки. Вследствие этого, введенное в систему новое количество эмульгатора не приведет к увеличению реакционноспособной (открытой) поверхности раздела фаз, следовательно, и скорости полимеризации. Таким образом, выше определенной концентрации эмульгатора, которую можно назвать „критической концентрацией структурирования мицелл“ — ККСМ, скорость полимеризации не будет зависеть от концентрации эмульгатора, несмотря на наличие свободного инициатора в водной (или мономерной) фазе.

Из вышеизложенного следует, что для водорастворимых инициаторов при $C_n \geq C_{np}$ на кривой $V - C_n$ переход от почти линейного участка роста V к постоянному значению произойдет постепенно, плавно, а при $C_n \gg C_{np}$ строго линейный участок кривой в точке, соответствующей ККСМ, резко перейдет на постоянное значение V . В случае применения маслорастворимых инициаторов, независимо от их концентрации, переход будет резким (рис. 2). Особенности поведения маслорастворимых инициаторов будут рассмотрены ниже.

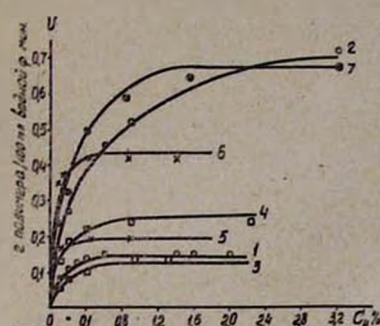


Рис. 1. Кривые зависимости скорости полимеризации стирола V от концентрации инициатора C_n (динитрил азонизомасляной кислоты — ДИНИИЗ и $K_2S_2O_8$), рассчитанные по уравнениям (6) и (10). Для кривых: 1 и 2 — $K = 0,231$, $K_{np} = 0,7$, $C_3 = 1$ и 5 г/100 мл в. ф.; 3 и 4 — $K = 0,18$, $LL_n = 1,4$, $C_3 = 1$ и $2,3$ г/100 мл в. ф.; 5 и 6 — $K = 0,41$, $LL_n = 0,6$, $C_3 = 1$ и $2,3$ г/100 мл в. ф. Экспериментальные точки заимствованы: $\circ$, $\oplus$ из [29], эмульгатор мерзولات калия — МК; $\square$ — [33] — плурионик F-68; X — ОС-20 [34].

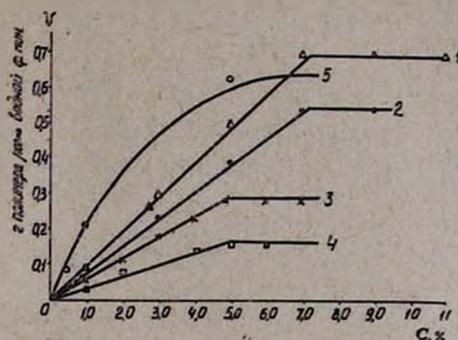


Рис. 2. Кривые зависимости скорости полимеризации стирола V от концентрации эмульгатора C_3 , рассчитанные по уравнениям (6) и (10). Для кривых: 1 и 2 — $K = 0,18$, $LL_n = 1,6$ эмульгатор МК, ККСМ = 7% от в. ф., инициатор ДИНИИЗ, $C_n = 0,35$ и $0,2\%$ от мономерной фазы; 3 и 4 — $K = 0,115$, $LL_n = 2,5$, эмульгатор лаурат натрия ККСМ = 5% от в. ф., инициатор ДИНИИЗ — $C_n = 0,3$ и $0,1\%$ от м. ф.; 5 — $K = 0,5$, $K_{np} = 1,25$, инициатор $K_2S_2O_8$, $C_n = 0,3\%$ от в. ф. эмульгатор лаурат натрия. Экспериментальные точки заимствованы из [30].

На рисунках 1 и 2 приведены рассчитанные по уравнению (6) и экспериментальные данные зависимости V от C_n и C_3 . Согласие теории с экспериментом хорошее.

О кинетике эмульсионной полимеризации при применении маслорастворимых инициаторов

В отличие от водорастворимых, маслорастворимые инициаторы мигрируют в зону реакции совместно с мономером в строго определенном соотношении, которое определяется концентрацией инициатора в мономерной фазе. Следовательно, концентрация маслорастворимого инициатора в адсорбционном слое (C_a) определится не только его концентрацией в мономерной фазе (C_n), но и растворимостью мономера в адсорбционном слое. Можно полагать, что коэффициент

распределения маслорастворимого инициатора между мономерной фазой и адсорбционным слоем, содержащим тот же мономер, близок к единице, и поэтому миграция инициатора и мономера в зону реакции протекает подобно перегонке бинарной-azeотропной смеси. Если это так, то для маслорастворимых инициаторов $C_{пр}$ определится произведением растворимостей инициатора в мономерной фазе L_{II} и мономера в адсорбционном слое L . Из сказанного следует, что концентрация маслорастворимого инициатора в адсорбционном слое (C_a) определится:

$$C_a = K_a LC_s C_{II} \cdot e^{-\frac{C_{II}}{LL_{II}}} \quad (8)$$

Таким образом, пользуясь уравнениями (1), (4) и (8), скорость полимеризации (при маслорастворимом инициаторе) можно выразить:

$$V = [K_p K_z K_m K_s (V_1 + V_2)]^{1/2} L^{1/2} C_s \left(C_{II} e^{-\frac{C_{II}}{LL_{II}}} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$V = KL^{1/2} C_s C_{II}^{1/2} \cdot e^{-\frac{C_{II}}{2LL_{II}}} \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что при постоянстве C_{II} скорость полимеризации является линейной функцией от концентрации эмульгатора, а при постоянстве C_s зависимость скорости полимеризации от C_{II} является экспоненциальной функцией, в предэкспоненциальный множитель которой входит также концентрация инициатора в степени 0,5. При $C_{II} = LL_{II}$ скорость полимеризации доходит до своего предельного значения:

$$V = KLL_{II}^{1/2} \cdot C_s / e^{1/2} \quad (11)$$

Таким образом, предельное значение скорости полимеризации прямо пропорционально растворимости мономера в адсорбционном слое, концентрации эмульгатора в водной фазе и растворимости инициатора в мономерной фазе в степени 0,5.

Ввиду того, что отношение скоростей миграции инициатора и мономера в адсорбционный слой не зависит от концентрации эмульгатора, то в системах с маслорастворимыми инициаторами увеличение C_s приведет к увеличению только скорости полимеризации, не влияя на величину степени полимеризации (рис. 2 и 3).

О степени полимеризации

Средняя степень полимеризации $\bar{P}$ в эмульсионной системе, как и в любой другой полимеризационной системе, определится отношением скоростей полимеризации V и обрыва цепей $V_{обр.}$. Для водорастворимых инициаторов V определится уравнением (6), а

$$V_{обр.} = K_{обр.} \cdot C_a \quad (12)$$

Подставляя значение C_n из уравнения (2) в (12), получим:

$$V_{\text{обр.}} = K_{\text{обр.}} \cdot C_m \frac{C_s C_n}{C_{\text{пр}}} \cdot e^{-\frac{C_n}{C_{\text{пр}}}} \quad (13)$$

Таким образом, для эмульсионных систем с водорастворимыми инициаторами $\bar{P}$ выразится:

$$\bar{P} = \frac{K}{K_{\text{обр.}} C_m} \left(\frac{C_n}{C_{\text{пр}}} e^{-\frac{C_n}{C_{\text{пр}}}} \right)^{-1/2} \quad (14)$$

т.к. $K/K_{\text{обр.}} C_m = K_p$ — постоянная для данной системы величина, то получим:

$$\bar{P} = K_p \left(\frac{C_{\text{пр}}}{C_n} \cdot e^{\frac{C_n}{C_{\text{пр}}}} \right)^{1/2} \quad (15)$$

Поскольку для указанных систем $C_{\text{пр}} = K_{\text{пр}} C_s$, то уравнение (15) можно переписать в виде:

$$\bar{P} = \frac{K_p K_{\text{пр}}^{1/2} C_s^{1/2}}{C_n^{1/2}} \cdot e^{\frac{C_n}{2K_{\text{пр}} C_s}} \quad (16)$$

Из уравнения (15) следует, что с увеличением концентрации водорастворимого инициатора средняя степень полимеризации уменьшится экспоненциально и, дойдя до своего минимального значения (при $C_n = C_{\text{пр}}$), практически останется неизменной, т.е. при $C_n = C_{\text{пр}}$:

$$\bar{P} = K_p e^{1/2} = \frac{K e^{1/2}}{K_{\text{обр.}} C_m} \quad (17)$$

Из уравнения (16) следует, что при постоянстве C_n рост $\bar{P}$ зависит не только от роста C_s , но и от начальной концентрации C_n . С увеличением C_s водная фаза, постепенно обедняясь инициатором, лишится его, и последующее увеличение C_s приведет к увеличению $\bar{P}$. Следовательно, чем меньше будет C_n , тем при меньшей концентрации эмульгатора $\bar{P}$ дойдет до своего предельного значения:

$$\bar{P} = K_p K_{\text{пр}}^{1/2} \cdot e^{\frac{1}{2K_{\text{пр}}}} \quad (18)$$

Ввиду того, что в обычных рецептах применяемые концентрации инициатора значительно меньше $C_{\text{пр}}$ и почти на порядок ниже концентрации эмульгатора, то для рабочих рецептов степень полимеризации будет величиной, зависящей от C_s в степени 0,5.

При значительно высоких концентрациях инициатора ($C_n \gg C_{\text{пр}}$) с ростом C_s рост $\bar{P}$ может продолжаться до критической концентрации структурирования мицелл (ККСМ), после чего рост $\bar{P}$ прекра-

тится. При этом, значение $\bar{P}$ будет меньше своего предела, определяемого уравнением (18).

Аналогично, для систем с маслорастворимыми инициаторами получим:

$$\bar{P} = \frac{K_p}{C_{II}^{1/2}} \cdot e^{\frac{C_{II}}{2LL_{II}}}, \quad (19)$$

где $K_p = K K_{обр} L^{1/2}$ — постоянная величина для данной эмульсионной системы, при постоянной температуре.

Из уравнения (19) следует, что при применении маслорастворимых инициаторов степень полимеризации не зависит от концентрации эмульгатора. Она зависит от растворимости мономера в адсорбционном слое и от концентрации инициатора, с ростом которой уменьшается, достигая своего минимума (при $C_{II} = LL_{II}$), определяемого соотношением

$$\bar{P} = \frac{K_p}{L^{1/2} L_{II}^{1/2}} \cdot e^{1/2}. \quad (20)$$

Полученные уравнения хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 3).

О закономерностях третьего этапа эмульсионной полимеризации будет сообщено отдельно.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов
(ВНИИПОЛИМЕР)

Поступило 1 IV 1966

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՅԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Գ. Մելկոնյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջարկված է պոլիմերման էմուլսիոն սխառեմի նոր մոդել, ըստ որի՝ ա) ռադիկալների գեներացիան, մոնոմերի ակտիվացումը և շղթայի աճն ու ընդհատումը տեղի են առնելով էմուլգատորի շերտերում՝ ֆազերի միջերեսին, բ) ջրալուծ և լուղալուծ ինիցիատորներն անհրաժեշտ տարվող էմուլսիոն պոլի-

մերիդացիոն սիստեմները իրենց բոլոր հատկանիշներով նման են. միակ տարբերությունը կալանում է նրանում, որ լուղալուծ ինիցիատորի միգրացիան դեպի ռեակցիոն շրջանն տեղի է ունենում մոնոմերի հետ համատեղ, իսկ ջրալուծ ինիցիատորին՝ մոնոմերից անկախ, գ) ադսորբցիոն շերտում մոնոմերի մոլեկուլները օրինաւորաբաշխուած են, ալի պատճառով էլ մոնոմերի ակտիվացումը և շղթայի աճը կառարկում են կոլեկտիվ ակտով, դ) բոլոր երկրորդական ռեակցիաները, հիմնականում, տեղի են ունենում պոլիմեր-մոնոմեր մասնիկի ներսում:

Լնտրված մոդելի հիման վրա արտածված են պոլիմերման արագութլան և աստիճանի ինիցիատորի և էմուլգատորի կոնցենտրացիաներից ունեցած կախումը արտահայտող հավասարումներ, որոնք լավ են համընկնում փորձական տվյալների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Бландина, К. Березан, А. Добромислова, Б. Догадкин, М. Липук, Изв. АН СССР, серия химическая, 1936, 397, 409, 423.
2. H. Fikentscher, Angew. Chem., 51, 433 (1938).
3. Hengstenberg, I. G.-Bericht, 26/11 (1938); цит. по [38], стр. 283.
4. С. С. Воюцкий, Е. И. Дзятел, Колл. ж., 7, 237 (1941).
5. M. Ardenne und F. Belscher, Kautschuk, 5, 55 (1940).
6. А. М. Юрженко, ЖФХ, 19, 1952 (1945).
7. H. Mark, S. Siggia, W. P. Hohenstein, Ind. Rubb. World, 111,436 (1945).
8. А. И. Юрженко, Труды 3-ей конференции по высокомолекулярным соединениям, АН СССР, 1945, стр. 54.
9. А. И. Юрженко, ЖОХ, 16, 1171 (1946).
10. А. И. Юрженко, ДАН, 47, 354 (1945).
11. W. D. Harkins, J. Chem. Phys., 14, 47 (1946).
12. W. D. Harkins, J. Pol. Sci., 5, 217 (1950).
13. W. D. Harkins, J. Chem. Phys., 14, 216 (1946).
14. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 68, 220 (1946).
15. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
16. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
17. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физ. химии, вып. 1, Госхимиздат, стр. 5 (1958).
18. А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, ДАН СССР, 97, 111 (1954).
19. А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, ЖФХ, 29, 250 (1955).
20. С. С. Медведев, Symposium of Macromolecular Chemistry. Praha, 1957.
21. Е. Заболотская, И. Соболева, Н. Макледова, С. Медведев, ДАН СССР, 94, 81 (1954).
22. Е. Заболотская, И. Соболева, Н. Макледова, С. Медведев, Колл. ж., 18, 420 (1956).
23. H. B. Klevens, Coll. Sci., 2, 365 (1947).
24. G. E. Rhines, I. Mc Gavack, Rubb. Age, 63, 599 (1948).
25. B. Jacobl, Angew. Chem., 64, 539 (1952).
26. B. M. Zwicker, Ind. Eng. Chem., 44, 474 (1952).
27. P. Rol, P. D. Brass, J. Coll. Sci., 10, 194 (1955).
28. Синтез латексов и их применение, ред. А. В. Лебедев, Госхимиздат, 1961, стр. 128—131.
29. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомол. соедин. 2, 141 (1960).

30. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомол. соедин., 12, 1839, (1961).
31. С. Д. Ставрова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомол. соедин., 10, 1574 (1963).
32. Н. С. Цветков, А. И. Юрженко, Колл. ж., 15, 308 (1953).
33. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Высокомол. соедин., 6, 1880 (1964).
34. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Колл. ж., 26, 168 (1964).
35. С. Д. Ставрова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомол. соедин. 4, 717, 725 (1965).
36. E. H. Edelhauser, J. W. Breitenbach, J. Pol. Sci., 35, 423 (1959).
37. J. W. Breitenbach, H. Edelhauser, Makromol. Chem., 44, 46, 196, (1961).
38. Р. Хувик, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, том I, 1965 г, стр. 288.
39. С. С. Медведев, Coll., 22, 174 (1957).
40. B. M. E. Van der Hoff, J. Phys. Chem., 60, 1250 (1956).
41. E. Bartoleome, H. Garrens, R. Harbeck, H. M. Weltz, Z. Elektrochem., 60, 334, (1956).
42. H. Garrens, Fortsch. Hochpolymer. Forsch., 1, 234 (1959).
43. G. Brodnjan, J. Coll. Sci., 18, 73, (1963).
44. G. Brodnjan, J. Coll. Sci., 15, 573 (1960).
45. W. E. Mochel, J. H. Peterson, J. Am. Chem. Soc., 71, 1426 (1949).