

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127 + 542.952.6

О СКОРОСТИ И СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИЯХ

Л. Г. МЕЛКОНЯН

Предложена более совершенная модель эмульсионной полимеризации, согласно которой: а) все полимеризационные процессы протекают преимущественно в слое эмульгатора; б) в адсорбционном слое эмульгатора молекулы мономера поляризуются и определенным образом ориентируются друг относительно друга, поэтому активация мономера и рост цепи осуществляются групповым актом; в) вторичные реакции протекают преимущественно внутри полимерно-мономерных (ПМ) частиц; г) концентрация инициатора в слое эмульгатора имеет предел насыщения. Слой эмульгатора каждой ПМ частицы является самостоятельной элементарной ячейкой, в которой протекают полимеризационные процессы. В элементарной ячейке может находиться не более одной растущей цепи, если объем ячейки не превышает удвоенной величины сферы действия растущей цепи. При больших объемах ячейки в ней может находиться более одной растущей цепи; д) обрыв цепи в элементарных ячейках осуществляется преимущественно при взаимодействии первичного радикала с растущей цепью.

На основе выбранной модели предложена схема элементарных реакций и выведены уравнения зависимости скорости и степени полимеризации от концентраций инициатора и эмульгатора для систем с водорастворимыми и масластворимыми инициаторами, которые в широких пределах концентраций хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Несмотря на бурное развитие и практическое применение эмульсионных систем, закономерности их во многих отношениях не достаточно ясны.

В рамках существующих теорий невозможно объяснить целый ряд явлений. Созданию количественной теории эмульсионной полимеризации, очевидно, препятствует то, что подавляющее большинство исследователей сводит роль эмульгатора в основном к стабилизации капель мономера и частиц полимера. Однако, имеются все основания полагать, что в полярном и неполярном участках слоя эмульгатора создаются особые условия для сольubilизации мономера, инициатора, регулятора и других компонентов системы, предопределяя кинетику и механизм полимеризации по всему ходу процесса. В эмульсионных системах полимеризационные процессы протекают в самостоятельных частицах малого размера, сочетающих в себе свойства мономолекулярного двумерно-квазикристаллического жидкого состояния эмульгатора и твердого полимерного тела, в большинстве случаев набухшего мономером.

Существуют две количественные теории, основанные на разных моделях. Одна, предложенная Смитом и Эвартом [1], постулирует, что полимеризация начинается в микеллах эмульгатора и протекает в объеме независимых друг от друга латексных частиц, величина которых увеличивается со степенью конверсии, а их число сохраняется постоянным. Постулируется, что в каждой отдельной частице может существовать только один радикал. Каждый второй радикал, попадающий в частицу, ведет к обрыву растущей цепи. Скорость полимеризации, таким образом, определяется промежутком времени между попаданием первого и второго радикалов и пропорциональна половине числа латексных частиц. Дальнейшие исследования, проведенные на большом числе винило-

вых и дневных мономеров в широком интервале концентраций различного типа инициаторов и эмульгаторов, показали [2, 3], что предпосылки, заложенные в этой теории, являются недостаточными, а некоторые из них—неправильными. Уравнение, выведенное на основе теории Смита и Эварта приводит зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора в степени 0,6 и концентрации инициатора 0,4, тогда как в связи с определенными условиями скорость полимеризации зависит от концентрации эмульгатора в степенях 0,5; 1,0 и 0, а порядок по инициатору при увеличении его концентрации меняется от 0,5 до 0 [3].

На основе обширного экспериментального материала Медведевым с сотрудниками [2] было развито новое представление и предложена новая теория, являющаяся большим вкладом не только в теорию полимеризации, но и в коллоидную химию. Согласно теории Медведева адсорбционные слои эмульгатора являются основным фактором, определяющим кинетику процесса. Их роль состоит не только в том, что они способствуют реакциям инициирования, но и определяют место протекания реакции. Весь процесс полимеризации сосредотачивается вблизи поверхности раздела, в узкой зоне адсорбционных слоев. Ширина этой зоны регулируется процессами диффузии и во время протекания этих процессов сохраняется постоянной. Объем этой зоны (эффективный объем) пропорционален общей поверхности латексных частиц, занятой молекулами эмульгатора, т. е. общему количеству эмульгатора в системе. Предполагается, что мицеллы и слои эмульгатора обладают свойством молекулярных роев и при столкновении обмениваются своими составными компонентами. На основе этих представлений были выведены уравнения зависимости скорости полимеризации от концентраций эмульгатора и инициатора, которые при низких и умеренных значениях последних хорошо согласуются с экспериментом. Однако, при высоких концентрациях инициатора и эмульгатора эти уравнения значительно расходятся с экспериментом.

Ранее [4] нами была предложена новая модель эмульсионной системы и схема элементарных реакций. Выведенные уравнения удовлетворительно согласуются с экспериментом, однако, опыты показали, что эта модель отражает не все особенности эмульсионной полимеризации.

В настоящей работе, исходя из основных положений современных теорий, нами предложена более совершенная модель эмульсионной полимеризации и соответственно схема элементарных реакций; на их основе выведены уравнения зависимости скорости и степени полимеризации от концентраций эмульгатора и инициатора, которые в широком диапазоне изменения последних хорошо согласуются с экспериментом.

Некоторые соображения о теории Медведева

По теории Медведева при водорастворимом инициаторе следует различать две возможности: а) образование первичных радикалов в водной фазе и захват их адсорбционными слоями, б) адсорбция инициатора в слоях эмульгатора и возникновение первичных радикалов там же. Экспериментальные данные по изучению процесса структурирования водных растворов эмульгаторов и образования тонких пленок (от 50 до 100 микрон) из латексов показали, что значительная часть воды в этих системах связана со слоем эмульгатора. Это дает основание полагать, что определенная часть водорастворимого инициатора находится в объеме «связанной» воды, т. е. в гидратированном участке слоя эмульгатора. Если учесть и то, что в слое эмульгатора энергия активации значительно меньше, чем в водной и мономерной фазах, то можно полагать, что генерация

первичных радикалов в слое эмульгатора протекает со значительно большей скоростью, чем в водной и мономерных фазах. При определенной концентрации инициатора в системе слой эмульгатора насытится инициатором; тогда дальнейшее увеличение концентрации инициатора в системе не приведет к увеличению концентрации инициатора в слое эмульгатора, следовательно, к увеличению скорости полимеризации.

В теории Медведева основные закономерности эмульсионной полимеризации рассматриваются с точки зрения псевдогомогенных процессов с позиции гомогенной. Как нам представляется, в слое эмульгатора растущие радикалы практически лишены подвижности и вероятность обрыва цепи посредством встреч растущих цепей, находящихся в слоях эмульгатора разных латексных частиц, весьма мала. В слоях эмульгатора обрыв цепи осуществляется преимущественно при взаимодействии первичного радикала с растущей цепью. Здесь имеет место пространственное разделение растущих цепей по отдельным элементарным ячейкам слоя эмульгатора, в которых протекает реакция, что предотвращает возможность столкновений растущих цепей по закону случая. В идеальном случае, если радикалы не генерируются из инициатора, то обрыв не происходит и растущие радикалы долгое время продолжают существовать. Явным доказательством этого является недавно опубликованная работа Луховицкого, Поликарпова и др. [5] по полимеризации стирола и метилметакрилата при комнатной температуре с использованием лаурата натрия в качестве эмульгатора. Полимеризация инициировалась γ -излучением. По достижении конверсии 5—10% инициирующее воздействие прекращалось. Скорость полимеризации резко снижалась, однако, оставалась достаточно высокой (0,002 моль/л. сек.). Было показано, что кинетическая кривая пост-полимеризации аналогична кинетическим кривым химически инициированной полимеризации. При добавлении через сутки порции стирола полимеризация возобновлялась и протекала с прежней скоростью. Подобные результаты получены и нами при полимеризации стирола и хлоропрена. Эмульгаторами служили додецилсульфат натрия и алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$. Полимеризация инициировалась ультрафиолетовым излучением при комнатной температуре. Эти данные говорят о том, что вероятность квадратичного обрыва растущих цепей весьма мала. Такой обрыв может иметь место внутри слоя эмульгатора одной и той же полимерно-мономерной частицы.

Подробное рассмотрение литературного материала дает основание полагать, что адсорбированное на полимерной частице состояние молекулы эмульгатора энергетически настолько выгодно, что с появлением в системе полимерных частиц и с ростом их молекулы эмульгатора из мицеллярного состояния легко и почти полностью переходят на поверхность полимерных частиц. При этом в адсорбционные слои частиц переходят также молекулы солиобилизованного в мицеллах мономера и других компонентов, т. е. происходит односторонняя передача компонентов из мицелл к слоям эмульгатора на поверхности ПМ частиц. Таким

образом, адсорбционные слои на поверхности ПМ частиц обладают большей прочностью, чем в мицеллах. Полимеризация протекает в слое эмульгатора каждой отдельной ПМ частицы, независимо от другой. В такой самостоятельной элементарной ячейке, по-видимому, может находиться не более одной растущей цепи, если объем этой ячейки не превышает удвоенной величины сферы действия растущей цепи, и более одной растущей цепи при больших объемах ячейки. В пользу такого предположения говорят следующие данные: при полимеризации хлоропрена добавление инициатора по ходу полимеризации оказывает ускоряющее действие только при больших размерах ПМ частиц (диаметром выше 1200 Å) с относительно высокой насыщенностью их поверхности эмульгатором (выше 60%). При малых размерах частиц происходит только уменьшение степени полимеризации. На мицеллярном этапе процесса добавление инициатора (до определенного предела) всегда оказывает ускоряющее действие. Добавление же эмульгатора по ходу полимеризации, как показали Бережной и др. [6], оказывает ускоряющее действие на всех стадиях процесса, пока в системе содержатся капли мономера. Это можно объяснить тем, что на мицеллярном этапе увеличение концентрации эмульгатора увеличивает число ПМ частиц (т. е. число ячеек), а на послемицеллярном этапе—увеличивает средний размер элементарной ячейки, что, в свою очередь, приводит к увеличению как количества мономера в элементарной ячейке, так и вероятности образования более одной растущей цепи в ячейке.

Поскольку весь полимеризационный процесс протекает преимущественно в объеме слоя эмульгатора, в котором солюбилизированные компоненты определенным образом ориентированы, а скорости поступления мономера в зону реакции и образования первичных радикалов постоянны, то можно полагать, что на стационарном этапе в каждый момент времени половина первичных радикалов, образующихся в элементарных ячейках, расходуется на реакцию обрыва цепи, а другая половина—на регенерацию растущих цепей. Следовательно, на стационарном этапе процесса в любой момент времени только половина числа ячеек обеспечена растущими радикалами (при малых размерах ячеек). Следовательно, когда в действующих ячейках идет рост цепи, то во временно не действующих ячейках идет накопление мономера и ориентация его молекул друг относительно друга, с образованием «агрегатов» (в среднем по X молекул мономера) в неполярном участке ячейки. Когда в такой ячейке генерируется первичный радикал (R_1^{\cdot}), то протекает групповая (коллективная реакция активации мономера ($R_1^{\cdot} + XM \rightarrow R_1M^{\cdot}$)). Рост цепи, очевидно, протекает также коллективно, т. к. вероятность попадания молекул мономера во все точки элементарной ячейки одинакова. Полимеризационные процессы протекают также в объеме ПМ частицы. До момента исчезновения мономерной фазы процессы, протекающие в объеме ПМ частиц, выражены намного слабее, чем процессы, протекающие в слоях эмульгатора, особенно при малых размерах частиц и полной покрытости поверхности

их эмульгатором. С момента исчезновения мономерной фазы, наоборот, в слоях эмульгатора полимеризационные процессы протекают со значительно меньшей скоростью, чем в объеме ПМ частиц.

Модель эмульсионной системы, схема элементарных реакций и уравнение скорости полимеризации

Исходя из основных положений современных теорий и учитывая вышесказанные соображения, для эмульсионной системы полимеризации можно предложить следующую модель:

1. На всех этапах эмульсионной полимеризации генерация радикалов, активация мономера, рост и обрыв цепей протекают преимущественно в слоях эмульгатора, находящихся в виде мицелл или адсорбционных слоев на полимерных частицах и каплях мономера.

2. Эмульсионные системы с водорастворимыми и маслорастворимыми инициаторами идентичны с той разницей, что водорастворимые инициаторы в зону реакции мигрируют независимо от мономера, а маслорастворимые — совместно с мономером в определенном соотношении.

3. По ходу полимеризации суммарная поверхность, занимаемая молекулами эмульгатора на разделе фаз, практически остается постоянной и скорость полимеризации зависит от величины этой поверхности.

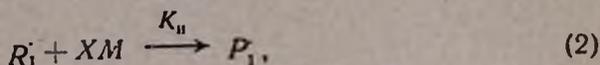
4. В мицеллах и в адсорбционных слоях эмульгатора молекулы мономера поляризуются и ориентируются друг относительно друга, поэтому активация мономера и рост цепи осуществляются групповым актом ($R_1 + XM \rightarrow R_1M_x$), где X — среднее число молекул мономера, участвующих в элементарном акте, M — молекула мономера, R_1 — первичный радикал.

5. Концентрация инициатора в слое эмульгатора имеет предел насыщения. Слой эмульгатора каждой полимерно-мономерной частицы является элементарной ячейкой, в которой протекают полимеризационные процессы. В элементарной ячейке может находиться не более одной растущей цепи, если объем ячейки не превышает удвоенной величины сферы действия растущей цепи. При больших объемах ячейки в ней может находиться более одной растущей цепи.

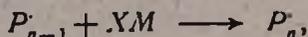
6. Растущие цепи, находящиеся в разных элементарных ячейках, пространственно разделены; поэтому обрыв цепи посредством встреч растущих цепей, находящихся в разных элементарных ячейках, весьма мал. В элементарных ячейках обрыв цепи осуществляется при взаимодействии их с первичными радикалами.

7. Вторичные реакции (разветвление, сшивание, реакции регулятора и инициатора с полимером и др.) протекают преимущественно внутри полимерно-мономерных частиц и поэтому при глубоких стадиях процесса, когда мономерная фаза исчезает, вторичные реакции превалируют над основными.

Исходя из предложенной модели эмульсионной системы процесс полимеризации можно выразить следующей схемой:



.....



Обрыв цепи приводит к образованию неактивного полимера P_n .

Здесь I — молекула инициатора, K_n , K_p и K_0' — константы скоростей иницирования, роста и обрыва цепи соответственно.

Для скоростей иницирования (V_n) и обрыва цепи (V_0) в эмульсиях получим:

$$V_n = K_n C_a, \quad (5)$$

$$V_0 = K_0' n (R_1'), \quad (6)$$

где C_a , (R_1') и n — соответственно, концентрации инициатора, первичных радикалов и растущих цепей в слое эмульгатора при концентрации эмульгатора $C_s = 1$.

Изменение числа растущих цепей во времени выразится:

$$dn/dt = V_n - V_0 = K_n C_a - K_0' n (R_1'). \quad (7)$$

Согласно предложенной схеме элементарных реакций, скорость роста какой-либо цепи определится средним числом молекул мономера, участвующих в элементарном акте роста- X (эффект упаковки) и числом упаковок, по X молекул в элементарной ячейке, которое, очевидно, пропорционально концентрации мономера в слое эмульгатора (C_m) при $C_s = 1$. Таким образом, скорость роста какой-либо растущей цепи выразится: $K_p C_m X$. Предполагается, что K_p не зависит от длины цепи растущего радикала. Скорость полимеризации в системе определится суммой скоростей всех растущих радикалов $N = n C_s$, т. е.

$$-d(M)/dt = V = \sum_1^n K_p C_m C_s X, \quad (8)$$

где (M) — концентрация мономера в системе. Поскольку C_m постоянная величина, пока существует мономерная фаза, то из (8) получим:

$$V = K_p C_m C_s n X. \quad (9)$$

Предположим, что полимеризация мгновенно входит в стационарное состояние. Тогда, в зависимости от скорости возникновения первичных

радикалов в слоях эмульгатора в этих же слоях будет образовываться соответствующее количество растущих цепей $n_{ст}$ или $2n_{ст}$ самостоятельных ячеек. Если от первого этапа образования первичных радикалов за время Δt образуются $n_{ст}$ растущих цепей, то от второго (и от каждого из последующих) этапа поступления их в тех же слоях, за то же время образовались бы также $n_{ст}$ растущих цепей, если бы в этих слоях не находились растущие цепи. Это говорит о том, что $n_{ст}$ прямо пропорционально скорости образования или поступления первичных радикалов в слой эмульгатора, т. е. их концентрации (R_1): $n_{ст} = K' (R_1)$. Тогда на стационарном этапе скорость обрыва цепи выразится:

$$V_0 = K'_0 n_{ст} (R_1) = K_0 n_{ст}^2, \quad (10)$$

где $K_0 = K'_0/K'$. Таким образом, когда $dn/dt = 0$, из уравнения (7) получим:

$$K_n C_a = K_0 n_{ст}^2 \quad \text{или} \quad n_{ст} = (K_n C_a / K_0)^{0.5}. \quad (11)$$

Подставляя значение $n_{ст}$ в уравнение (9), получим:

$$V = K_p (K_n / K_0)^{0.5} C_m C_a X C_a^{0.5}. \quad (12)$$

Известно, что после исчезновения мономерной фазы более чем 30% заданного мономера остается в объеме полимерно-мономерных частиц (когда мономер растворим в своем полимере). Это говорит о том, что мигрирующие (из капель) молекулы мономера успевают не только заполнить слой эмульгатора, поляризоваться, определенным образом ориентироваться и полимеризоваться, но и в значительных количествах просачиваться в объем частиц. Следовательно, при наличии мономерной фазы слой эмульгатора насыщен мономером, т. е. C_m постоянна.

При постоянной температуре постоянным останется и среднее число молекул мономера, участвующих в коллективном акте — X . Таким образом, пока в системе существует мономерная фаза C_m и X , следовательно и $K_p (K_n / K_0)^{0.5} C_m X = K_2$ останутся постоянными, уравнение (12) примет вид:

$$V = K_2 C_a C_a^{0.5}, \quad (13)$$

Зависимость C_a от концентрации инициатора в водной (или мономерной) фазе C_n имеет предел насыщения и поэтому для приближенного математического выражения зависимости C_a от C_n можно пользоваться уравнением Ленгмюра, имеющим наглядное теоретическое обоснование

$$C_a = C_n K_1 C_n / (1 + K_1 C_n). \quad (14)$$

где C_n — предельное значение C_a , когда $K_1 C_n \gg 1$; K_1 — постоянная, характеризующая среднее время пребывания молекулы инициатора в слое эмульгатора. Для данной системы K_1 и C_n — постоянные величины. Уравнение (14) может быть применено к системам с масло-

растворимыми инициаторами, поскольку в них C_a не зависит от концентрации эмульгатора — C_s .

В системах с водорастворимыми инициаторами увеличение C_s приводит к уменьшению C_a , поэтому в уравнении (14) C_{II} должно быть заменено отношением C_{II}/C_s , тогда получим:

$$C_a = C_{II} \frac{K_1 C_{II}/C_s}{(1 + K_1 C_{II}/C_s)} = C_{II} \frac{K_1 C_{II}}{C_s + K_1 C_{II}}. \quad (15)$$

Подставляя значения C_a из (14) и (15) в уравнение (13) и обозначая $K_2 (C_{II} K_1)^{0,5} = K$, получим:

для систем с маслорастворимыми инициаторами

$$V = K C_s [C_{II}/(1 + K_1 C_{II})]^{0,5}, \quad (16)$$

для систем с водорастворимыми инициаторами

$$V = K C_s [C_{II}/(C_s + K_1 C_{II})]^{0,5}. \quad (17)$$

При больших концентрациях инициатора, когда $K_1 C_{II} \gg 1$ или $K_1 C_{II} \gg C_s$, уравнения (16) и (17) примут вид:

$$V = K C_s / K_1^{0,5}, \quad (18)$$

т. е. при больших концентрациях инициатора скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации эмульгатора в первой степени и не зависит от концентрации инициатора.

При малых значениях C_{II} , когда $1 \gg K_1 C_{II}$ и $C_s \gg 1$, уравнения (16) и (17) примут вид:

$$V = K C_s C_{II}^{0,5}, \quad (19)$$

$$V = K C_s^{0,5} C_{II}^{0,5}, \quad (20)$$

т. е. при малых концентрациях инициатора скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5 (независимо от рода его) и концентрации эмульгатора в степени 0,5 (при водорастворимом инициаторе) или в степени 1 (при маслорастворимом инициаторе).

Уравнения (16) и (17) в широком диапазоне концентраций различного рода инициаторов и эмульгаторов хорошо согласуются с экспериментом (рисунки 1 — 2).

Экспериментальные данные показывают, что при маслорастворимых инициаторах линейный ход роста V от C_s (уравнение 18) продолжается до определенной предельной (для каждого эмульгатора и условий опыта) величины, выше которой увеличение C_s не влияет на скорость полимеризации. Это можно объяснить тем, что при предельной концентрации эмульгатора начинается структурирование мицелл. Вследствие этого введенное в систему новое количество эмульгатора не приводит к увеличению реакционноспособной поверхности его слоя. Таким образом, выше этой предельной концентрации эмульгатора, которую можно на-

звать «критической концентрацией структурирования мицелл»—ККСМ [4], скорость полимеризации не будет зависеть от концентрации эмульгатора, если даже в системе имеется большое количество инициатора.

В системах с водорастворимыми инициаторами картина будет иная. С увеличением концентрации эмульгатора водная фаза постепенно обеднится инициатором и, не доходя до ККСМ, практически лишится инициатора; тогда дальнейшее увеличение C_e не приведет к увеличению суммарной поверхностной концентрации инициатора, следовательно, и к увеличению скорости полимеризации.

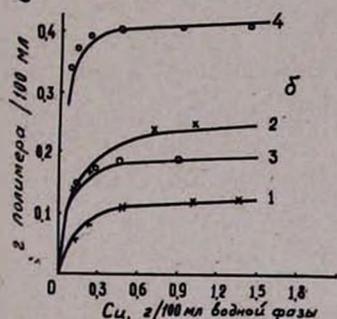
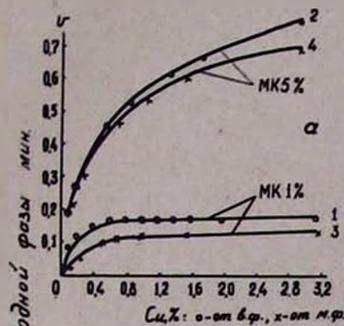


Рис. 1. Кривые зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора, рассчитанные по уравнениям (16) и (17): а — для кривых 1 и 2 (ур. 17) $K=0,287$, $K_1=1,82$; для кривых 3 и 4 (ур. 16) $K=0,136$, $K_1=0,62$. б — для кривых 1 и 2 (ур. 16) $K=0,287$, $K_1=5$; для кривых 3 и 4 (ур. 16) $K=0,664$, $K_1=12$.

Экспериментальные данные рис. 1а взяты из работы [8]: мономер стирол, ионогенный эмульгатор МК; инициаторы — персульфат калия, 40° (точки \circ) и динитрил азонизомасляной кислоты, 50° (точки х). Экспериментальные данные рис. 1б взяты из [9]: мономер стирол, инициатор динитрил азонизомасляной к-ты, неионогенные эмульгаторы — плуроник F-68, 1 и 2% от в. ф. (точки х) и ОС-20, 1 и 2,3% от в. ф. (точки \circ).

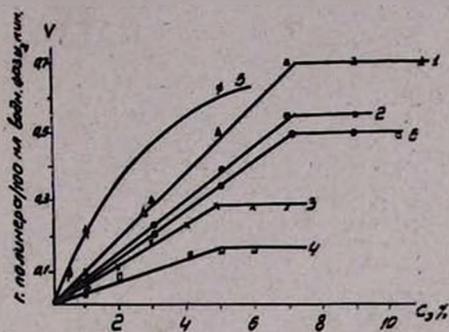


Рис. 2. Кривые зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгатора, рассчитанные по уравнениям (17) и (16)—кр. 5. Для кривых 1 и 2 $K=0,18$, $K_1=0,62$, $C_n=0,35$ и $0,20\%$; кр. 3 и 4 $K=0,115$, $K_1=0,62$, $C_n=0,3$ и $0,1\%$; кр. 5 $K=0,5$, $K_1=1,25$, $C_n=0,3\%$; кр. 6 $K=0,139$, $K_1=0,62$, $C_n=0,3\%$. ККСМ для кривых 1, 2 и 6 равен 7%, а для кр. 3 и 4 равен 5% от в. ф. Экспериментальные данные взяты из работы [10]: мономер стирол, эмульгаторы — лаурат натрия (точки х, \square , \emptyset) и МК (точки \triangle , \bullet , \circ); инициаторы — динитрил (\triangle , \bullet , х, \square), персульфат калия (\emptyset) и перекись бензоила (\circ).

Для объяснения явления ориентации мицелл и их структурирования можно пользоваться ходом рассуждений Мартынова и Смильги [7]. Молекулы эмульгатора обладают значительным дипольным моментом. Такие молекулы на поверхности мицеллы создают плотную дипольную решетку. Предположим, что оси диполей направлены перпендикулярно к поверхности и рассмотрим взаимодействие двух покрытых «ежином» диполей. Поскольку диполи одноименными зарядами направлены друг к другу, то на первый взгляд может показаться, что между решетками возникнут электрические силы, приводящие к отталкиванию мицелл. Однако, дело обстоит как раз наоборот. Чтобы качественно пояснить, почему вместо положительного расклинивающего давления возникает отрицательное, проведем мысленно вокруг произвольной мицеллы замкнутую поверхность таким образом, чтобы ориентированные диполи эмульгатора оказались внутри нее. Так как суммарный заряд внутри этой поверхности равен нулю, то согласно теореме Гаусса, равен нулю и полный поток напряженности электрического поля $I = \oint E_n dS$ через эту поверхность. Очевидно, что условие $\oint E_n dS = 0$ может быть выпол-

нено только тогда, когда E знакопеременная функция. Предположим, теперь, что к дипольной решетке мицеллы приближается одиночный диполь. Поскольку E знакопеременная функция, то в зависимости от того, где окажется этот диполь, между ним и мицеллой могут возникнуть как силы притяжения, так и силы отталкивания. Так как наиболее устойчивое состояние системы мицелла—диполь соответствует минимуму потенциальной энергии, то диполь обязательно сместится таким образом, что между ним и мицеллой возникнут силы притяжения. Если к мицелле подходит не одиночный диполь, а другая мицелла, картина будет аналогичной; или молекулы эмульгатора (диполи) в решетке сместятся так, что между мицеллами возникнут силы притяжения или сами мицеллы будут сдвигаться одна относительно другой до тех пор, пока результирующее расклинивающее давление не станет отрицательным, а свободная энергия системы—минимальной. Если в растворе содержится электролит, то сила притяжения между ними будет ослаблена, т. к. ионы экранируют поля диполей. Однако, если расстояние между мицеллами окажется меньше дебаевского радиуса, то экранировка практически исчезнет и эффект дипольного притяжения мицелл сможет проявиться в полную силу, что, видимо, наблюдается при концентрациях эмульгатора выше ККСМ.

Степень полимеризации. Средняя степень полимеризации P определяется отношением скорости полимеризации (V) к скорости обрыва цепи (V_0): $P = V/V_0$. Поскольку на стационарном этапе скорость обрыва согласно уравнению (11) равна скорости иницирования: $V_0 = K_i C_s C_s$, а скорость полимеризации определяется уравнением (13), то для P получим:

$$P = K_2 C_3 C_3^{0.5} / K_1 C_3 C_3 = K_2 / K_1 C_3^{0.5}. \quad (21)$$

Подставляя значения C_3 из уравнений (14) и (15) в уравнение (21) и обозначая $K_2 / K_1 (C_1 K_1)^{0.5} = K_3$, получим:

для систем с масломрастворимыми инициаторами

$$P = K_3 \left(\frac{1 + K_1 C_1}{C_1} \right)^{0.5}, \quad (22)$$

для систем с водорастворимыми инициаторами

$$P = K_3 \left(\frac{C_3 + K_1 C_1}{C_1} \right)^{0.5}. \quad (23)$$

Из уравнения (22) следует, что для систем с масломрастворимыми инициаторами средняя степень полимеризации не зависит от концентрации эмульгатора; она зависит только от концентрации инициатора. При малых значениях C_1 , когда $K_1 C_1 \ll 1$, степень полимеризации обратно пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5

$$P = K_3 / C_1^{0.5}. \quad (24)$$

При больших значениях C_1 , когда $K_1 C_1 \gg 1$, степень полимеризации стремится к своему минимальному значению

$$P = K_3 K_1^{0.5}. \quad (25)$$

Из уравнения (23) следует, что для систем с водорастворимыми инициаторами P зависит как от концентрации эмульгатора, так и от концентрации инициатора. При малых значениях C_1 , когда $C_3 \gg K C_1$ (в обычных рецептах C_3 , примерно, на порядок больше C_1) P прямо пропорциональна концентрации эмульгатора в степени 0,5 и обратно пропорциональна концентрации инициатора также в степени 0,5

$$P = K_3 C_3^{0.5} / C_1^{0.5}. \quad (26)$$

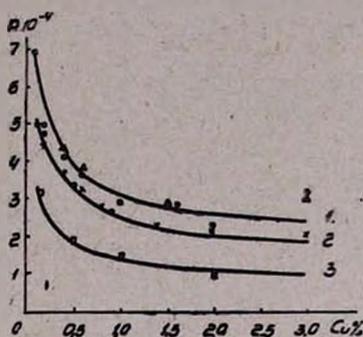


Рис. 3. Кривые зависимости средней степени полимеризации (P) от концентрации инициатора (C_1), рассчитанные по уравнениям: (22)—кривые 1 и 2 и (23) кривая 2. Для кривой 1 $K_3=2,4 \cdot 10^4$, $K_1=0,62$; для 2 инициатор персульфат калия — $K_2=0,95 \cdot 10^4$, $K_1=1,82$ (эмульгатор МК) и $K_3=1,3 \cdot 10^4$, $K_1=1,82$ (лаурат натрия); для 3 $K_3=1,1 \cdot 10^4$, $K_1=0,62$. Экспериментальные данные взяты из [8]: точки Δ и \circ эмульгатор МК—1 и 5%, инициатор динитрил, точки \times — МК 5% инициатор персульфат калия; из работы [10] взяты данные: точки \circ — эмульгатор лаурат натрия 20%, инициатор — персульфат калия, \square — лаурат натрия 20%, инициатор — динитрил азоемасляной к-ты.

При больших концентрациях инициатора (или очень малой концентрации эмульгатора), когда $K_1 C_1 \gg C_3$, степень полимеризации стремится к своему минимальному значению: $P = K_3 K_1^{0.5}$.

Уравнения (22) и (23) в широком диапазоне концентраций различного рода инициаторов и эмульгаторов хорошо согласуются с экспериментом.

Если исходить из предположения, что независимо от применяемого инициатора среднее число молекул мономера, участвующих в элементарном акте — X , пропорционально C_m , т. е. $X = K' C_m$, то согласно уравнению (12), следовательно и (13), (22) и (23), при постоянных значениях C_n и C_2 , а также при малых значениях C_1 и больших C_n , для P получим:

$$P = K_4 C_m^2, \quad (27)$$

где $K_4 = K_p K [(1 + K_1 C_m)/K_0 K_n C_n K C_m]^{0.5}$ — для систем с масломрастворимыми инициаторами и $K_4 = K_p K [(C_2 + K_1 C_m)/K_0 K_4 C_n K_1 C_m]^{0.5}$ — для систем с водорастворимыми инициаторами.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 5 X 1967

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է էմուլսիոն պոլիմերացման նոր, ավելի կատարյալ մոդել և տարրական ռեակցիաների սխեմա: Հստակ մոդելի լուրջանչլուր պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկի էմուլգատորի շերտը իրենից ներկայացնում է մեկուսացած տարրական բջիջ, որտեղ սեղի են ունենում պոլիմերացման պրոցեսները: Այդ բջիջում կարող է գտնվել մեկից ոչ ավել անոդ շղթա, եթե բջիջի ծավալը չի գերազանցում անոդ շղթայի ազդեցության տիրույթի կրկնապատիկին, Տարրական բջիջում շղթայի ընդհատումը սեղի է ունենում նրա և առաջնային ռադիկալի փոխազդեցության հետևանքով միայն:

Արտածված են ինիցիատորի և էմուլգատորի կոնցենտրացիայից պոլիմերման արագության և աստիճանի կախումն արտահայտող նոր հավասարումներ, որոնք լավ համընկնում են փորձի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
2. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физхимии, Вып. 1, стр. 5, Госхимиздат, Москва, 1958 г.
3. С. С. Медведев, Симпозиум по кинетике и механизму образования и превращения макромолекул, тезисы докладов, Ереван, октябрь—ноябрь, 1966 г.
4. Л. Г. Мелкоян, Арм. хим. ж., 19, 338 (1966).
5. В. Н. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпова, Высокомолекул. соед., 9 (Б) 252 (1967).

6. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, И. В. Полуян, Высокомолекулярное соединение, 6, 891 (1964).
7. Г. А. Мартынов, В. П. Смилга, Колл. ж., 27, 250 (1965).
8. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолекулярное соединение, 2, 141 (1960).
9. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Высокомолекулярное соединение, 6, 1880 (1964); Колл. ж., 26, 168 (1964).
10. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолекулярное соединение, 3, 1839 (1961).