

СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИЯХ

Л. Г. МЕЛКОНЯН, Э. Л. ШАКАРЯН и А. А. ШАГИНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных продуктов,  
 Ереванский политехнический институт

Поступило 24 IV 1969

Выведено общее выражение для скорости полимеризации в эмульсиях, исходя из представления о том, что полимеризационные процессы протекают преимущественно в слоях эмульгатора, представляющих собой систему микрокапилляров в виде правильных шестигранников. При этом было принято, что молекулы водорастворимого инициатора, вероятнее всего, располагаются в гидратированном участке слоя эмульгатора, а маслорастворимого — в мономерной фазе и в микрокапиллярах совместно с мономером.

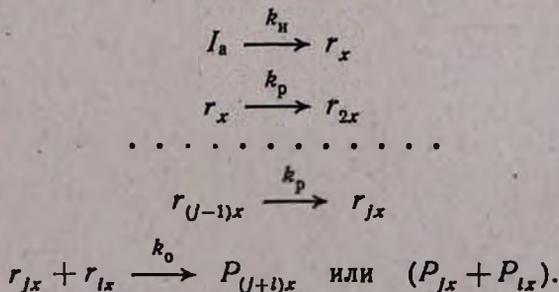
Исследованием влияния добавленного, после исчезновения мицелл, количества эмульгатора на скорость полимеризации хлоропрена показана справедливость выведенных уравнений.

Рис. 5, библиографические ссылки 9.

Нами было показано [1], что в мицеллах и слоях эмульгатора на поверхности полимерно-мономерных (ПМ) частиц бифильные молекулы эмульгатора располагаются в виде правильных шестигранников, образуя систему микрокапилляров. Естественно полагать, что молекулы мономера и других маслорастворимых веществ просачиваются в указанные микрокапилляры, а в дальнейшем и в объем ПМ частиц, преимущественно через поверхность слоя эмульгатора.

Если принять, что слой эмульгатора на одной ПМ частице в среднем состоит из  $l$  молекул эмульгатора, то число микрокапилляров в данном слое будет  $l/2$  [1].

Исходя из представления о том, что до конца стационарного этапа полимеризационные процессы протекают преимущественно в слоях эмульгатора [2], элементарные акты, протекающие в слое эмульгатора одной частицы, можно представить следующей схемой:





где  $I$  — число молекул инициатора в единице объема системы;  $I_n$  и  $I_s$  — соответственно предельно возможное число молекул инициатора в слое эмульгатора одной ПМ частицы и число адсорбированных молекул его при данном значении  $I$ ;  $k_1$  и  $k_2$  — константы адсорбции и десорбции; ККМ — критическая концентрация мицеллообразования;  $(C_s - \text{ККМ})$  — число молекул эмульгатора в мицеллах и на ПМ частицах в единице объема водной фазы. На стационарном этапе процесса, очевидно,  $(C_s - \text{ККМ}) = Ni$ , где  $i$  — число молекул эмульгатора в одной ПЯ. Поскольку для подавляющего большинства полимеризационных систем с ионогенными эмульгаторами  $C_s \gg \text{ККМ}$ , то в (7) значением ККМ можно пренебречь.

Для стационарного этапа из (7) получим:

$$I_n = I_n I / (kC_s + I) = I_n I / (kNi + I), \quad (8)$$

где  $k = (k_2 + k_1)/k_1$  — константа адсорбционного равновесия. Предполагая, что при насыщении слоя эмульгатора водорастворимым инициатором на каждой полярной головке молекулы эмульгатора может адсорбироваться одна молекула инициатора, т. е.  $I_n = i$ , получим:

$$I_s = iI / (kC_s + I) = iI / (kNi + I). \quad (9)$$

Подставляя значение  $I_s$  из (9) в (6), принимая, что  $N = C_s/i$  — число самостоятельно действующих полимеризационных ячеек в единице объема системы, получим:

$$v_p = k_n X N I^{0.5} i^{0.5} / (kC_s + I)^{0.5} = k_n X N I^{0.5} i^{0.5} / (kNi + I)^{0.5}. \quad (10)$$

Из уравнения (10) видно, что скорость эмульсионной полимеризации зависит не только от концентрации инициатора и эмульгатора, но и от того, какое количество полимеризационных ячеек образуется при данных условиях процесса и сколько молекул эмульгатора входит (в среднем) в одну такую ячейку. Очевидно, что с увеличением  $i$  увеличиваются число микрокапилляров в ПЯ, число „заготовок“ по  $X$  молекул мономера, а также число адсорбированных молекул инициатора в ПЯ, а это приводит к увеличению числа растущих цепей в ПЯ, следовательно, и к увеличению как скорости полимеризации, так и скорости обрыва цепи.

Из уравнения (10) также следует, что скорость полимеризации на ПМ частицу зависит от числа ПМ частиц и увеличение его приводит к уменьшению скорости на частицу. И действительно, рядом авторов показано [3—6], что при  $N > 10^{14}$  скорость на частицу уменьшается пропорционально  $N$  в степени от  $-0,3$  до  $-0,8$ , а при  $N < 10^{14}$  скорость на частицу не зависит от  $N$ . Эти данные хорошо согласуются с уравнением (10). Например, в обычно применяемых эмульсионных системах концентрация водорастворимого инициатора колеблется в пределах от  $0,3$  до  $0,5\%$  водной фазы, что составляет примерно  $10^{19}$  молекул на  $1$  мл водной фазы. В этих системах при диаметре ПМ частицы в  $500$ — $600$  Å и  $50$ — $60\%$  покрытости ее поверхности эмульгатором  $i$  величина порядка  $10^4$ . Следовательно, при  $N < 10^{14}$  произведение  $Ni$

будет меньше 1, т. е.  $Nl \ll 10^{20}$ . Если примем, что  $k$  не намного отличается от единицы, то получим, что при  $N < 10^{14}$   $kNl \ll 1$ ; тогда уравнение (10) примет вид:

$$v_p/N = k_n X l^{0.5}, \quad (11)$$

т. е. скорость на частицу не зависит от числа частиц, если изменение его не приводит к изменению числа молекул эмульгатора в полимеризационной ячейке. И действительно, Бережной и др. [7], показали, что добавление эмульгатора по ходу полимеризации стирола оказывает ускоряющее влияние на всех этапах процесса до 50%-ного превращения, т. е. до тех пор, пока в латексе содержатся капли мономера. Авторами также установлено, что при маслорастворимых инициаторах (динитрил азонизомасляной кислоты и перекись бензоила) скорость возрастает почти линейно с ростом  $C_s$ , а при водорастворимом инициаторе — пропорционально  $C_s$  в степени 0,5.

При больших значениях  $N$  ( $N > 10^{14}$ ) и малых  $l$ , когда  $kNl \gg 1$ , уравнение (10) примет вид:

$$v_p/N = k'_n X l^{0.5}/N^{0.5}, \quad (12)$$

где  $k'_n = k_n/k^{0.5}$ . Следовательно, при  $kNl \gg 1$  скорость на частицу прямо пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5, обратно пропорциональна числу ПЯ (ПМ частиц) в степени 0,5 и не зависит от их размера, т. е. от  $l$ . Последнее обстоятельство можно объяснить тем, что при малых  $l$  почти все молекулы водорастворимого инициатора находятся в слоях эмульгатора, а число растущих цепей в одной ПЯ невелико и соответствует максимальному значению для данного  $l$ . Поэтому дальнейшее увеличение  $l$  (добавление эмульгатора после исчезновения мицелл) не приводит к образованию дополнительного числа ПЯ в системе или новых растущих цепей в полимеризационных ячейках и не приводит к увеличению скорости на частицу. Добавление же эмульгатора до исчезновения мицелл, т. е. увеличение начальной концентрации эмульгатора, приводит к увеличению числа мицелл и к соответствующему увеличению числа ПЯ, следовательно, к уменьшению числа растущих цепей в одной ПЯ, поскольку при малых значениях  $l$  общее число растущих цепей в системе не зависит от концентрации эмульгатора. Уменьшение числа растущих цепей в ПЯ приведет к уменьшению скорости обрыва цепи и соответственно к увеличению скорости полимеризации. Таким образом, для случая  $kC_s \gg 1$  число ПЯ будет прямо пропорционально  $C_s$  ( $N = k'C_s$ ) и уравнение (12) примет вид:

$$v_p = kC_s^{0.5} l^{0.5}. \quad (13)$$

Для данной системы  $k'_n k'X = k$  постоянная величина. Уравнение (13) хорошо согласуется с экспериментом [2].

**Б. Системы с маслорастворимыми инициаторами.** Эмульсионные системы с водорастворимыми и маслорастворимыми инициаторами отли-

чаются тем, что молекулы водорастворимого инициатора в основную зону реакции мигрируют независимо от мономера и располагаются в гидратированном участке слоя эмульгатора, а молекулы маслорастворимого—совместно с мономером в определенном соотношении и располагаются в неполярном участке слоя [2].

Для определения величины  $I_1$  в уравнении (6) примем, что маслорастворимый инициатор мигрирует в слой эмульгатора азеотропно, поэтому концентрация инициатора в солюбилизованном мономере такая же, что и в мономерной фазе. Молекулы инициатора, находящиеся в солюбилизованном мономере, распределятся между объемом мономера в микрокапиллярах (зона полимеризации) и их поверхностью (зона инициирования). Если эффективная площадь, занимаемая молекулой эмульгатора в ПЯ, равна  $S$ , длина ее углеводородной цепи  $l$ , число молекул инициатора в единице объема мономерной фазы  $I$ , то число молекул инициатора в объеме одного микрокапилляра определится величиной  $2SIl = XMI/N_0 d_m$ , где  $M$  — молекулярный вес;  $d_m$  — удельный вес мономера в микрокапилляре (принимается равным удельному весу мономерной фазы);  $N_0$  — число Авогадро. В качестве первого приближения собственный объем эмульгатора в ПЯ пренебрегается. Поскольку в системах с маслорастворимыми инициаторами адсорбционное равновесие осуществляется между инициатором, находящимся в объеме мономера в микрокапилляре и на его поверхности (капли мономера выполняют роль буферной емкости), то скорость адсорбции маслорастворимого инициатора в слой эмульгатора одной ПМ частицы опишется уравнением, аналогичным (7):

$$dI_1/dt = (k_1 XMI/N_0 d_m) (I_n - I_1) - k_2 I_1 - k_n I_1. \quad (14)$$

Предполагая, что при полной насыщенности поверхности солюбилизованного мономера маслорастворимым инициатором на поверхности мономера в микрокапилляре находится не более, чем одна молекула инициатора (т. е.  $I_n = l/2$ ), из уравнения (14) для равновесного состояния получим:

$$I_1 = lXI/2 (k_n + XI), \quad (15)$$

где  $k_n = (k_2 + k_n) N_0 d_m / k_1 M$  — для данной системы при постоянных условиях постоянная величина. Подставляя значение  $I_1$  из (15) в уравнение (6) и обозначая  $k = k_n / \sqrt{2}$ , получим:

$$v_p = kX^{1.5} Nl^{0.5} i^{0.5} / (k_n + XI)^{0.5} = kX^{1.5} C_s l^{0.5} / [i(k_n + XI)]^{0.5}. \quad (16)$$

Из уравнения (16) следует, что для систем с маслорастворимыми инициаторами скорость полимеризации прямо пропорциональна числу ПЯ в степени один, т. е. скорость на частицу для всех значений  $N$  не зависит от числа частиц. Если исходить из того, что выше ККМ увеличение  $C_s$  до критической концентрации структурирования мицелл (ККСМ) [2] приводит к соответствующему увеличению числа мицелл, не влияя на их размер, и что маслорастворимый инициатор мигрирует в слой эмульгатора азеотропно, то при постоянстве  $l$  рост

$C_0$  не приведет к изменению концентрации инициатора в микрокапиллярах. Поэтому пропорционально росту  $C_0$  увеличится число ПЯ в системе и на стационарном этапе процесса  $i$  останется постоянным; тогда уравнение (16) примет вид:

$$v_p = k' C_0, \quad (16a)$$

где  $k' = kX^{1.5} I^{0.5} / [i(k_a + XI)]^{0.5}$ . Данные измерений по зависимости  $v_p$  от  $C_0$  (рис. 1а и б) дают основание полагать, что в значительном диапазоне изменения концентрации инициатора (при постоянстве  $C_0$ ) произведение  $i(k_a + XI)$  в уравнении (16) практически не зависит от  $I$ . Это, очевидно, объясняется тем, что увеличение  $I$  приводит не только к увеличению  $(k_a + XI)$ , но и к уменьшению  $i$ , поскольку с ростом  $I$  (до  $XI \gg k_a$ ) повышается концентрация инициатора в микрокапиллярах, а это приводит к увеличению числа ПЯ и соответственно к уменьшению  $i$ . Поэтому рост  $I$  (при постоянстве  $C_0$ ) практически мало влияет на произведение  $i(k_a + XI)$ .

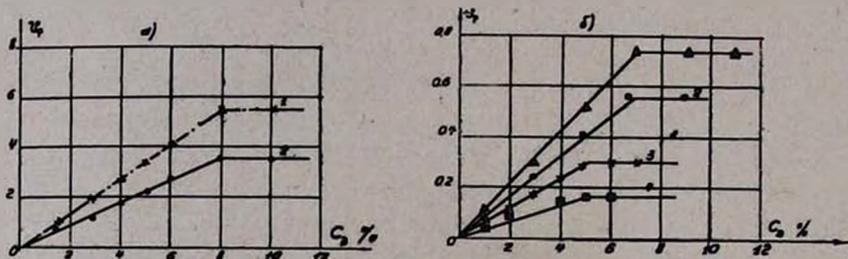


Рис. 1. Кривые зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгатора при разных концентрациях инициатора: а—мономер—хлоропрен, эмульгатор—Е-30, инициатор ДИНИИЗ; 1—1%, 2—0,5% от мономера, б—мономер—стирол, инициатор ДИНИИЗ; 1—0,3%, 2—0,2% (эмульгатор МК), 3—0,3%, 4—0,1% (эмульгатор лаурат натрия). Данные рисунка 1б взяты из работы [9].

Из уравнения (16) видно, что для систем с маслорастворимыми инициаторами при постоянстве числа ПЯ скорость полимеризации прямо пропорциональна числу молекул эмульгатора в ПЯ. Это говорит о том, что для всех значений  $I$  увеличение концентрации эмульгатора (после исчезновения мицелл) должно привести к увеличению скорости полимеризации пропорционально росту  $i$  (т. е. пропорционально степени насыщенности поверхности частиц эмульгатором) в степени 0,5.

С целью количественной проверки уравнений (10) и (16) были проведены серии опытов по полимеризации хлоропрена с применением водо- и маслорастворимого инициаторов.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

*Исходные продукты.* Хлоропрен—двойной ректификат, полученный на Ереванском химкомбинате им С. М. Кирова, повторно ректифицировался в присутствии ингибитора окисления (2,4,6-три-*tert*-бу-

тилфенола). Эмульгатор — алкилсульфонат натрия (Е-30) среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ . Инициаторы — персульфат калия и динитрил азотомасляной кислоты предварительно перекристаллизовывались из дистиллированной воды и этилового спирта соответственно и сушились в вакууме. Дисперсионная среда — вода (дистилл.)

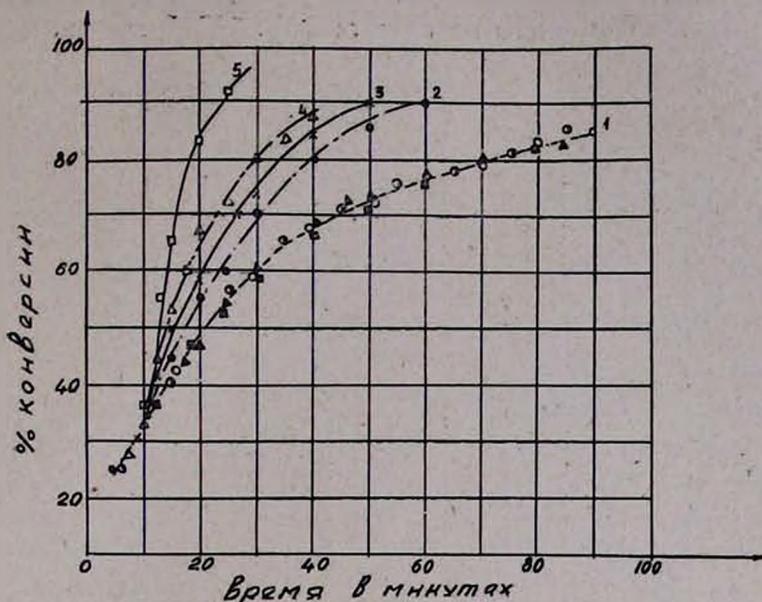


Рис. 2а. Выход полимера во времени. Инициатор водорастворимый; 1 —  $K_2S_2O_8$  0,05% по в. ф.:  $\circ$  — без добавки эмульгатора (степень насыщенности поверхности латексных частиц при 30% конверсии 60%),  $\odot$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$  — после добавки эмульгатора (степень насыщенности поверхности частиц 68, 75, 91%, соответственно); 2, 3, 4, 5 —  $K_2S_2O_8$  1% по в. ф.: 2 — без добавки эмульгатора, 3 — после добавки 0,5% эмульгатора по мономеру (степень насыщенности поверхности частиц 68%), 4 — после добавки 1% эмульгатора (степень насыщенности 75%), 5 — после добавки 2% эмульгатора (степень насыщенности (91%).

**Методика исследования.** Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась в воздухе в водяном термостате при  $40^\circ$  в случае водорастворимого инициатора ( $K_2S_2O_8$ ) и при  $50^\circ$  — в случае маслорастворимого — ДИНИИЗ. Соотношение углеводородной и водной фаз во всех опытах составляло 2 : 3 (по объему). При одной и той же начальной концентрации эмульгатора в исходной эмульсии (4% по мономерной фазе) в каждом опыте после исчезновения мицелл в системе ( $\sim 30\%$  конверсии) добавлялся эмульгатор в количестве, необходимом лишь для увеличения степени покрытости поверхности латексных частиц, во избежание появления новых мицелл. Инициаторы — персульфат калия — 0,05 и 1% по в. ф.; ДИНИИЗ — 0,1 и 1% по мономеру. Степень насыщения поверхности частиц эмульгатором была определена методом адсорбционного титрования определением

конечной точки, путем измерения электропроводности. Количество образовавшегося полимера определялось весовым методом после выделения полимера коагуляцией латекса этиловым спиртом. Скорость полимеризации ( $v_p$ ) в г полимера/100 мл водной фазы·мин. определялась по наклону начального участка кривой, характеризующей зависимость выхода полимера от продолжительности реакции.

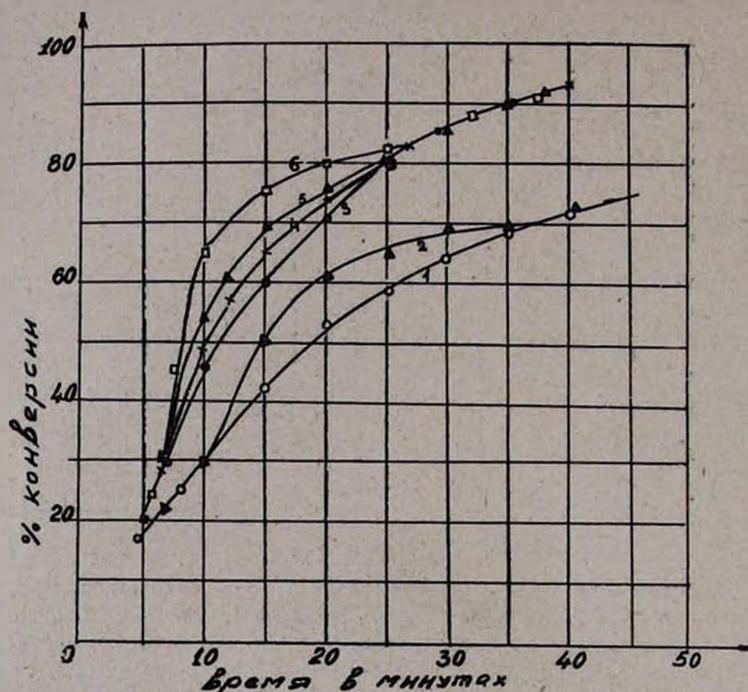


Рис. 26. Выход полимера во времени. Инициатор маслорастворимый; 1, 2 — ДИНИИЗ 0,1% по мономеру: 1 — без добавки эмульгатора; 2 — после добавки 2% эмульгатора; 3, 4, 5, 6 — ДИНИИЗ 1% по мономеру; 3 — без добавки эмульгатора, 4 — после добавки 0,5% эмульгатора, 5 — после добавки 1% эмульгатора, 6 — после добавки 2% эмульгатора. Концентрация эмульгатора в исходном латексе 4% по мономеру.

**Результаты исследования.** Как видно из рис. 2а, в случае малой концентрации водорастворимого инициатора (0,05% от в. ф.) дополнительные количества эмульгатора, введенные после исчезновения мицелл (постоянство  $N$ ), не приводят к изменению скорости полимеризации (кривая 1), что хорошо согласуется с выведенным выше уравнением (12). Аналогичный результат был получен Кольтгоффом с сотрудниками [8] при выяснении влияния добавок эмульгатора по ходу процесса на скорость полимеризации стирола. Однако в работе [8] этот вопрос не получил должного объяснения.

При большой концентрации водорастворимого инициатора (1% от в. ф.) увеличение степени насыщения поверхности ПМ частиц от 63% (рис. 2а, кривая 2) почти до полного насыщения (кривые 3, 4, 5)

оказывает ускоряющее действие на скорость полимеризации. При этом скорость увеличивается пропорционально степени насыщения поверхности частиц в степени 0,5 (рис. 3), как это предусматривается уравнением (12). Из рисунка 26 видно, что в системе с маслорастворимым инициатором добавление эмульгатора оказывает ускоряющее действие как при малой, так и при большой концентрации инициатора, но только на стационарном этапе — при наличии в системе мономерной фазы. Пропорциональность скорости  $i$  в степени 0,5, имеющую место только при наличии мономерной фазы, можно объяснить тем, что после исчезновения капель мономера непрореагировавший маслорастворимый инициатор накапливается в объеме ПМ частиц совместно с мономером и полимеризация продолжается преимущественно внутри частиц. Поэтому на этом этапе процесса величина  $i$  практически не оказывает влияния на скорость полимеризации. Приведенные результаты хорошо согласуются с уравнением (16).

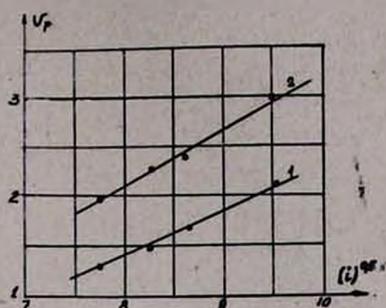


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от корня квадратного из степени насыщения поверхности ПМ частиц: 1 — 0,05%  $K_2S_2O_8$ , 2 — 1% ДИНИИЗ.

## ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Է. Լ. ՇԱԿԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ՇԱԳԻՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն լ մ

Ելնելով այն պատկերացումից, որ պոլիմերման պրոցեսներն ընթանում են հիմնականում էմուլզատորի շերտում, որն իրենից ներկայացնում է վեցանիստ ձևով դասավորված միկրոմագախողովակների սխտեմ, արտածված է էմուլսիոն պոլիմերման արագության ընդհանուր արտահայտությունը: Դիտարկված են նաև ջրալուծ և լուղալուծ հարուցիչների մասնակի դեպքերի համար արտահայտություններ, ընդունելով այն, որ ջրալուծ հարուցիչի մոլեկուլները, հավանաբար, գտնվում են էմուլզատորի շերտի հիդրատ մասում, իսկ լուղալուծիչը՝ միկրոմագախողովակների մեջ, մոնոմերի հետ միասին: Ուսումնասիրելով էմուլզատորի հավելուլթի ազդեցությունը քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերման արագության վրա, ապացուցված է արտածված հավասարումների ճշտությունը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагиян, А. М. Зарафян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968).

3. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. J. Meehan, "Emulsion Polymerization", Interscience Publishers, New York, 1955, pp. 194, 203.
4. B. M. E. van der Hoff, J. Phys. Chem., 60, 1250 (1956).
5. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948).
6. E. Bartholome, H. Gerrens, R. Herbock, R. Weitz, Z. Electrochem., 60, 334 (1936).
7. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, И. В. Поляин, Высокомол. соед., 6, 891 (1964).
8. I. Kolthoff, E. Meehan, C. Carr, J. Polym. Sci., 7, 577 (1951).
9. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомол. соед., 3, 1839 (1961).