

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ МИЦЕЛЛЯРНОГО ЭТАПА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

II. О СТРУКТУРЕ, ТОПОХИМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ МИЦЕЛЛ И СЛОЕВ ЭМУЛЬГАТОРА

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 26 XII 1968

С помощью теории графов показано, что в мицеллах и слоях эмульгатора молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) образуют шестигранную структуру в виде системы сообщающихся микрокапилляров, высотой, равной длине вытянутой молекулы ПАВ.

Солюбилизированные молекулы мономера, в основном, расположены не в ядрах мицелл, а в микрокапиллярах, между углеводородными цепями молекул ПАВ. Высказано предположение, что рН среды, температура, электролиты и другие факторы преимущественно влияют на состояние слоя эмульгатора и через него на кинетику и механизм реакции. Для систем с водорастворимыми инициаторами концентрации эмульгатора (C_e) и инициатора (C_n) взаимосвязаны, поэтому в кинетических уравнениях в качестве независимого переменного следует рассматривать удельную концентрацию инициатора в слое эмульгатора, зависимость которой от C_e и C_n выражается адсорбционным уравнением типа уравнения Ленгмюра.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 22.

Существование мицелл в растворах поверхностно-активных веществ в настоящее время не вызывает сомнений, однако, относительно их вида, формы, размера, механизма образования и роли в полимеризационных процессах между отдельными исследователями имеются разногласия [1—22].

Мак-Бен [1] постулировал два вида мицелл: сферическую ионную, состоящую не более чем из 10 одинаковых ионов, образующуюся в растворах немного ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), и пластинчатую, практически не проводящую тока, которая образуется при ККМ и находится в равновесии с ионной. Принимается, что упаковка мицелл соответствует жидкому состоянию.

Согласно Гартлею [2], форма мицелл сферическая. Агрегирование дифильных ионов начинается при ККМ; образовавшиеся мицеллы относительно малы по размерам, содержат около 50 дифильных ионов и в пределах узкого интервала концентрации ПАВ быстро растут до постоянного размера. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к увеличению числа мицелл в системе. В сферической мицелле Гартлея гидрофобные цепи расположены беспорядочно. Харкинс и Миттельман [3] считают, что мицеллы обладают упорядоченной структурой, имеют почти сферическую форму и при увеличении числа агрегаций размеры и форма их могут изме-

няться непрерывно от сферической до пластинчатой и далее до бесконечно большого кристалла. Форма и размер мицелл зависят от температуры, концентрации и структуры ПАВ, характера межмолекулярных сил и вида добавок [4—6]. Шинода [4] считает наиболее приемлемой структуру мицеллы, предложенную Харкинсом, предполагая, что длинноцепочные молекулы в мицеллах имеют более упорядоченную структуру, чем квазикристаллическая структура жидких углеводородов при обычных температурах. Дебай и Анакер [7] полагают, что даже в отсутствии электролитов мицеллы имеют палочкообразную форму в виде стопки положенных друг на друга монет. Такая модель согласуется с результатами рентгеновских исследований более концентрированных растворов [4, 7]. Данные по седиментации и диффузии позволили сделать вывод о различиях в форме мицелл, изменяющейся от сферической до вытянуто-эллипсоидальной [8, 9].

Некоторые соображения о характерных особенностях мицелл и слоев эмульгаторов. Причиной образования различных по форме и размеру мицелл, по нашему мнению, является неэквивалентность условий их формирования. При ККМ эмульгатор, очевидно, образуются бимолекулярной толщины пластинки (лепешки), диаметр которых равен их высоте (т. е. удвоенной длине вытянутой молекулы ПАВ) и поэтому форма мицеллы близка к шару. При увеличении концентрации эмульгатора диаметр мицеллы в некоторой степени увеличивается и мицелла принимает форму пластинки. Оптимальный размер пластинчатой мицеллы, очевидно, определяется равновесием между диффузионными силами и межмолекулярным притяжением дифильных молекул ПАВ в мицелле. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к увеличению числа мицелл и соответственно к уменьшению объема "свободной" воды. Эти изменения приводят к увеличению сил взаимодействия между полярными поверхностями мицелл и при определенной предельной концентрации мицелл начинается процесс структурирования [10]. Из сказанного следует, что основной элемент мицеллы — бимолекулярной толщины цилиндрическая "лепешка", которая образуется в пределах от ККМ до значительно больших концентраций. При концентрациях ПАВ, значительно превышающих ККМ, система как бы насыщается мицеллами и начинается процесс структурирования пластинчатых мицелл по направлению, перпендикулярному к их плоскости, под действием возникающего отрицательного расклинивающего давления между одноименно заряженными диполями [11]. Таким образом, в зависимости от концентрации ПАВ и условий формирования мицеллы могут иметь различную форму (шар, пластинка или палочка в виде положенных друг на друга пластинок), различные размеры и эффективные объемы.

Исходя из основных положений предложенной одним из авторов модели эмульсионной полимеризации [11], можно полагать, что все закономерности регулирования свойств латексов и эмульсионных полимеров определяются следующими специфическими особенностями мицелл и слоев эмульгаторов.

1. Эмульсионные системы отличаются от обычных гетерогенных тем, что в них граница раздела фаз (мицелла—вода, капля мономера—вода, полимерно-мономерная частица — вода) покрыта слоем эмульга-

тора, структура которого близка к жидкому, но более ориентированному состоянию. Этот определенной толщины мономолекулярный слой состоит из гидрофильного, гидратированного и гидрофобного участков, которые могут действовать как раздельно, так и совместно. Молекулы солюбилизованных веществ поляризованы и определенным образом ориентированы как относительно молекул эмульгатора, так и друг относительно друга. Поэтому в мицеллах и слоях эмульгатора солюбилизованные молекулы практически лишены поступательного движения в обычном смысле. В слое эмульгатора молекулы солюбилизата могут перемещаться преимущественно в самом слое и просачиваться в объем полимерно-мономерной (ПМ) частицы. Поляризационно-ориентационный эффект слоя эмульгатора увеличивает реакционную способность солюбилизованного вещества и создает условия для протекания коллективных реакций. В случае дифильности солюбилизованного вещества молекулы его принимают участие в формировании мицелл и слоев эмульгаторов.

2. В мицеллах и слоях эмульгаторов ионогенных ПАВ (с числом атомов углерода в цепи от 10 до 18) отношение числа молекул солюбилизованного мономера (или углеводорода) к числу молекул эмульгатора в среднем колеблется в пределах от 0,4 до 4 [12—14]; с ростом длины углеводородной цепи ПАВ это отношение увеличивается. Эти данные дают основание полагать, что молекулы солюбилизованных мономеров или углеводородов расположены не только в ядре мицеллы, между концами углеводородных цепей молекул ПАВ или между поверхностью ПМ частицы и концами углеводородных цепей, поскольку при таком расположении молекул солюбилизата отношение мономер/эмульгатор не должно было бы зависеть от длины углеводородной цепи ПАВ. Молекулы мономера (и другого солюбилизата) расположены также между углеводородными цепями ПАВ.

Изложенные соображения наводят на мысль о том, что в мицеллах и слоях эмульгатора молекулы ПАВ образуют систему сообщающихся микрокапилляров высотой, равной длине вытянутой молекулы ПАВ (l). Следовательно, объем каждого из таких микрокапилляров определится величиной l и поперечным сечением микрокапилляра (S). Значение S , следовательно, и эффективная поверхность молекулы ПАВ в слое эмульгатора (S_0) будет зависеть от взаимного расположения молекул ПАВ в слое эмульгатора.

О расположении молекул ПАВ в слое эмульгатора. Рассмотрим простую эмульсионную систему, в которой водная фаза и ПАВ (в виде мицелл или слоев эмульгатора на поверхности ПМ частиц) находятся в фазовом равновесии. Если эмульгатор и среда соответственно однородны по составу и структуре молекул, т. е. если все молекулы ПАВ в мицелле или в слое эмульгатора при равновесии фаз находятся в условиях одинакового влияния со стороны соседних молекул ПАВ и среды, то можно полагать, что на разделе фаз: 1. Все полярные головки молекул ПАВ имеют одинаковое число наиболее близких соседей (головок), окружающих их. 2. Равновесное расстояние между наиболее близкими головками — постоянная величина для любой молекулы. Обозначим головки ПАВ на разделе фаз точками и соеди-

ним их с наиболее близкими точками линиями одинаковой длины. Получим конфигурацию, называемую *графом*. При учете особенностей расположения молекул ПАВ (эмульгатора) на разделе фаз соответствующий граф будет *плоским, однородным и правильным*. Действительно [15], граф является: а) плоским, если его ребра (линии, соединяющие между собой соседние вершины) пересекаются только в вершинах, б) однородным, если из каждой вершины выходит одинаковое число ребер, т. е. любая вершина имеет одинаковое число наиболее близких соседей, в) правильным, если каждая грань графа ограничена постоянным числом ребер.

Сравнение свойств указанных в 1, 2 с определениями *а, б и в* показывает, что расположение полярных головок молекул эмульгатора в мицеллах и в слоях соответствует плоскому, однородному и правильному графу. Следовательно, закономерности, связывающие взаимное расположение полярных головок молекул ПАВ в мицеллах и в слоях эмульгатора при наличии фазового равновесия между средой и указанными структурными образованиями.

Число вершин в графе обозначим через v_b , число ребер, пересекающихся в каждой вершине, n , число ребер, окружающих каждую грань, n^* , общее число ребер и граней в графе, соответственно v_p , v_r . Поскольку поверхность раздела фаз непрерывная, то из каждой вершины v_b выходят n ребер; следовательно, общее число ребер в графе определится:

$$v_p = v_b \cdot n/2 \quad (1)$$

$$v_r = v_r \cdot n^*/2 \quad (2)$$

Здесь $1/2$ показывает, что при суммировании ребер, выходящих из вершин или окружающих грань, каждое ребро повторяется дважды. Разделив обе стороны (1) на v_b , а (2) на $v_b n^*/2$ получим соответственно

$$v_p/v_b = n/2 \quad (3)$$

$$v_r/v_b = 2v_r/n^*v_b \quad (4)$$

Подставляя значение v_p/v_b из (3) в (4), получим

$$v_r/v_b = n/n^* \quad (5)$$

В плоских графах числа вершин, граней и ребер связаны между собой уравнением Эйлера [16]

$$v_b + v_r - v_p = 2 \quad (6)$$

Разделив (6) на число вершин v_b , получим:

$$1 + v_r/v_b - v_p/v_b = 2/v_b \quad (7)$$

Подставляя в (7) значения v_r/v_b и v_p/v_b из (3) и (5), предполагая, что число вершин намного больше 2, т. е. $2/v_b \rightarrow 0$, получим

$$1 + n/n^* - n/2 = 0 \quad (8)$$

Уравнение (8) приведем к виду

$$(n - 2(n^* - 2)) = 4. \quad (9)$$

Уравнение (9) имеет три пары решений:

$$а) n = 3, n^* = 6; \quad б) n = 4, n^* = 4; \quad в) n = 6, n^* = 3.$$

Таким образом, структура графов рассмотренного типа, а следовательно, и структура расположения молекул эмульгатора в мицеллах и в слоях эмульгатора (на поверхности раздела фаз) может быть только трех типов (рис. 1а, б, в). Поэтому полярные головки эмульгатора на поверхности мицелл или ПМ частиц должны располагаться в элементарных ячейках, состоящих соответственно из 4, 5 и 7 молекул (рис. 1, а', б' и в').

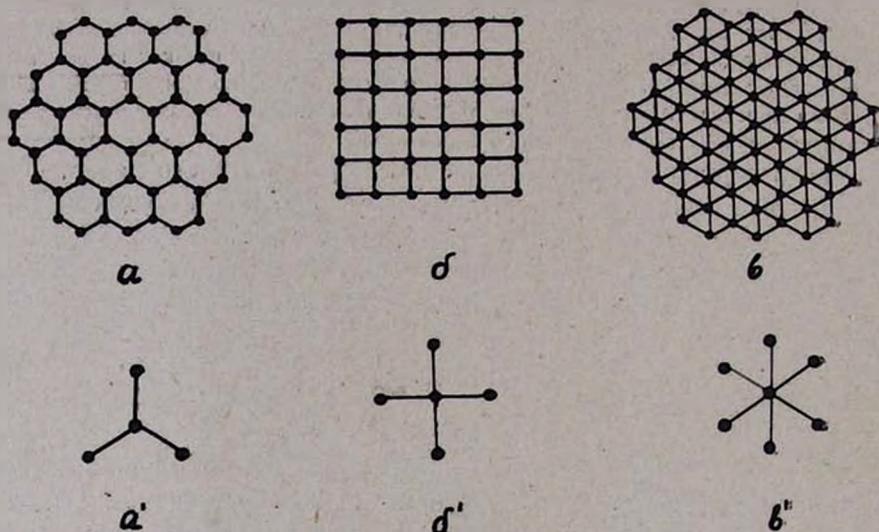


Рис. 1. Возможные расположения молекул эмульгатора в мицеллах и слоях эмульгатора.

Определим вероятность этих структур. Предположим, что в среднем число молекул ПАВ в мицелле или в слое эмульгатора на ПМ частице равно N . Тогда в одной мицелле или в слое эмульгатора на одной ПМ частице могут находиться или $N/4$ ячеек, состоящих из четырех молекул ПАВ, или $N/5$ ячеек из пяти молекул или же $N/7$ ячеек из семи молекул ПАВ. Вероятность нахождения одной молекулы ПАВ в данной точке поверхности есть $1/N$, а вне этой точки — $(1 - 1/N)$. Следовательно, вероятность образования структур, состоящих из 4, 5 и 7 молекул, соответственно будет:

$$W_4 = \frac{N!}{4!(N-4)!} \cdot \frac{1}{N^4} \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{N-4}; \quad (10)$$

$$W_5 = \frac{N!}{5!(N-5)!} \cdot \frac{1}{N^5} \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{N-5}; \quad (11)$$

$$W_7 = \frac{N!}{7!(N-7)!} \cdot \frac{1}{N^7} \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{N-7}, \quad (12)$$

где $\frac{N!}{4!(N-4)!}$, $\frac{N!}{5!(N-5)!}$, $\frac{N!}{7!(N-7)!}$ число возможных выборов из N молекул по 4, 5 и 7, соответственно.

Используя приближенное уравнение Стирлинга

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (13)$$

и предполагая, что $N \gg 7$ для (10), (11) и (12), получим:

$$W_4 = \frac{1}{N^3} \cdot \frac{N^3}{4!} e^{-1} = \frac{e^{-1}}{4!}; \quad (10a)$$

$$W_5 = \frac{1}{N^4} \cdot \frac{N^4}{5!} e^{-1} = \frac{e^{-1}}{5!}; \quad (11a)$$

$$W_7 = \frac{1}{N^6} \cdot \frac{N^6}{7!} e^{-1} = \frac{e^{-1}}{7!}. \quad (12a)$$

Из (10a), (11a) и (12a) для отношений W_4/W_5 , W_4/W_7 и W_5/W_7 находим:

$$W_4/W_5 = 5; \quad W_4/W_7 = 210; \quad W_5/W_7 = 42 \quad \text{или} \quad W_4 > W_5 > W_7.$$

Следовательно, в мицеллах и в слоях эмульгатора головки молекул ПАВ с наибольшей вероятностью должны располагаться в виде ячеек, состоящих из 4 молекул, и должны иметь структуру правильного шестигранника (рис. 2).

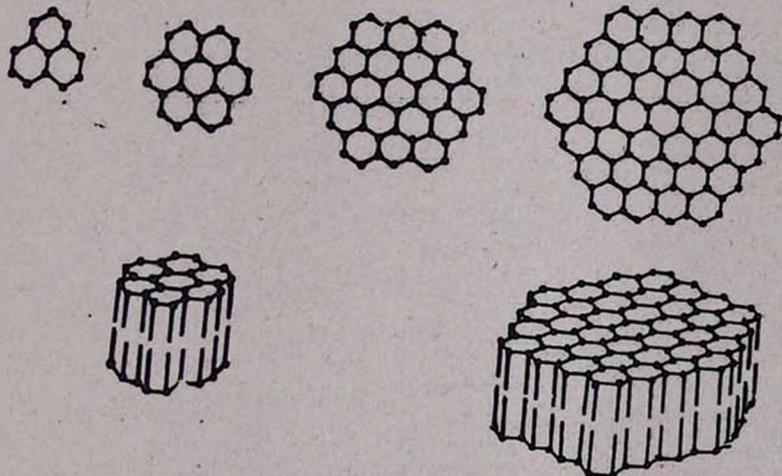


Рис. 2. Наиболее вероятное расположение молекул ПАВ в мицеллах и слоях эмульгатора и форма мицелл.

Из изложенного следует, что слои эмульгатора на ПМ частицах и мицеллы образуют шестигранную структуру, подобно пчелинным сотам (рис. 2). В вершинах шестигранников параллельно друг другу расположены молекулы ПАВ (эмульгатора), образуя систему сообщающихся микрокапилляров. Очевидно, что при такой структуре слоя

эмульгатора солюбилизующая способность эмульсионных систем определится размером и числом микрокапилляров, входящих в одну мицеллу или в слой эмульгатора на поверхности самостоятельной ПМ частицы, температурой, размером молекул солюбилизиата, сродством их с микрокапиллярами и характером расположения.

Из рисунка 2 видно, что при средних значениях числа молекул ПАВ в одной мицелле (или в слое эмульгатора на одной ПМ частице), равных примерно 100, на каждую шестигранную ячейку приходится в среднем 2,8 молекул ПАВ. Поскольку в насыщенных мономером мицеллах и слоях эмульгатора отношение мономер/эмульгатор (M/Σ) колеблется в пределах от 0,4 до 4, то в одной ячейке могут располагаться от одной до одиннадцати молекул солюбилизиата. Есть основание полагать [14], что изменение величины слоя эмульгатора на ПМ частице практически не приводит к изменению плотности упаковки молекул ПАВ. Это подтверждается тем, что скорость полимеризации стирола (приведенная к одной частице) прямо пропорциональна поверхности ПМ частицы, покрытой молекулами эмульгатора (таб.). Кроме того, эмульсионная полимеризация стирола [17] и изопрена [18] протекает с постоянной скоростью практически от начала процесса до перехода всего мономера из капель в ПМ частицы, несмотря на то, что с ростом конверсии молекулы ПАВ из мицелл переходят на поверхность ПМ частиц, увеличивая размер слоя эмульгатора на каждой частице.

Таблица
Отношения скоростей полимеризации стирола и площадей поверхности ПМ частиц с одинаковой степенью покрытости эмульгатором
(данные взяты из работы [14])

Величина частиц, Δ	Концентрация инициатора, в. ч.	Отношение скоростей	Отношение площ. поверх.
458	0,5	1,0	1,0
640	0,5	2,27	1,95
857	0,5	4,15	3,5
458	0,25	1,0	1,0
640	0,25	2,04	1,95
857	0,25	4,97	3,50
458	0,125	1,0	1,0
640	0,125	1,99	1,95
857	0,125	5,67	3,50
458	0,0625	1,0	1,0
640	0,0625	2,22	1,95
857	0,0625	8,20	3,50

Отклонения от прямой пропорциональности при больших размерах слоя эмульгатора на ПМ частице, особенно при малых концен-

трациях инициатора, по нашему мнению, можно объяснить вероятностью образования более чем одной растущей цепи в слое эмульгатора на частице и более высокой концентрацией инициатора на частицу.

Известно [19], что средняя эффективная поверхность, занимаемая молекулой ионогенного эмульгатора в мицеллах или в слоях эмульгатора на поверхности ПМ частиц, колеблется в пределах от 30 до 50 \AA^2 (в среднем 40 \AA^2). Поскольку на один шестигранный микрокапилляр приходится в среднем 2,8 молекул эмульгатора (рис. 2), то эффективная поверхность одного микрокапилляра определится $40 \cdot 2,8 = 112 \text{ \AA}^2$. Если для ПАВ с углеводородной цепью C_{15} длину микрокапилляра (l) примем равной 20 \AA , тогда объем капилляра определится $112 \text{ \AA}^2 \cdot 20 \text{ \AA} = 2240 \text{ \AA}^3 = 2,2 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Если удельный вес солюбилизата примем равным 0,9, а молекулярный вес 100, то в объеме такого капилляра разместятся $0,9 \cdot 2,2 \cdot 10^{-21} \cdot 6 \cdot 10^{23} / 100 = 12$ молекул солюбилизата (т. е. отношение $M/\text{Э} = 4,3$). При $l = 15 \text{ \AA}$ для числа молекул мономера в ячейке получим 9, т. е. отношение $M/\text{Э} = 3,0$. При $l = 10$ для $M/\text{Э}$ получим 2. Расчеты показывают, что при $l < 10 \text{ \AA}$ вероятность солюбилизации мала и в каждом капилляре может находиться одна молекула мономера; тогда для $M/\text{Э}$ получим 0,36. Полученные данные вполне удовлетворительно согласуются с опытом.

3. В эмульсионных системах полимеризационные процессы протекают одновременно как в слоях эмульгатора на поверхности ПМ частиц, так и в объеме ПМ частиц. Кинетика и механизм процессов, протекающих в слоях и в объеме частиц не идентичны и во всем диапазоне превращения мономера определяются величиной и состоянием слоя эмульгатора. Здесь важным фактором является средняя величина поверхности ПМ частицы, степень ненасыщенности этой поверхности эмульгатором и степень насыщенности слоя эмульгатора мономером. Было показано [20, 21], что при степени насыщенности мономером ниже 100% сильно уменьшается молекулярный вес полученного полимера.

Относительные скорости миграции компонентов в зоны реакций (в слой эмульгатора и объем ПМ частицы) определяются размерами слоя эмульгатора на ПМ частице, величиной капиллярных сил, средством компонентов с указанными зонами и состоянием слоя эмульгатора. По всей вероятности, рН среды, температура, примеси, добавки и другие взаимодействия, в основном, оказывают влияние на состояние слоя эмульгатора и через него на процесс миграции мономера и других компонентов в слой эмульгатора и объем ПМ частиц, на кинетику и механизм реакций, протекающих в слое эмульгатора и в объеме ПМ частиц.

Рядом опытов по эмульсионной полимеризации хлоропрена и стирола (эмульгатор—алкилсульфонат натрия (Е-30) от 2 до 6%, инициатор—персульфат калия) нами было установлено, что с ростом концентрации эмульгатора отношение мономер/полимер в ПМ части-

цах увеличивается. Это отношение во всех случаях имеет наибольшее значение (2,5—4) в мицеллярном этапе и по ходу процесса со значительной скоростью уменьшается. Подобные результаты при полимеризации стирола были получены и Харкинсом [21]. Это свидетельствует о том, что миграция мономера в объем ПМ частиц осуществляется преимущественно через слой эмульгатора и что наличие мицелл сильно увеличивает скорость этой миграции. По всей вероятности, мицеллы являются хорошими переносчиками мономера из капель в ПМ частицы.

4. Закономерности полимеризационных процессов на мицеллярном, стационарном и конечном этапах не идентичны, поэтому данные по суммарному расходу мономера, инициатора, регулятора, ингибитора и других не могут однозначно характеризовать кинетику реакций, протекающих на каждом из указанных этапов процесса. Следовательно, к расходу того или другого компонента необходимо иметь дифференциальный подход. Установление основного этапа расхода данного компонента дает возможность определить, на какие реакции преимущественно расходуется данный компонент и какое влияние это может оказать на свойства полученного полимера.

5. При применении водорастворимых инициаторов концентрации эмульгатора (C_e) и инициатора не могут быть рассмотрены как независимые переменные эмульсионной системы, поскольку увеличение C_e приводит к увеличению суммарной эффективной поверхности (и объема) слоя эмульгатора, а это приводит к смещению сорбционного равновесия инициатора и к перераспределению его по отдельным фазам системы. Для указанных систем концентрация инициатора в слое эмульгатора (C_a), очевидно, определяется уравнением Ленгмюра [11]:

$$C_a = C_n K_1 C_m / (C_e + K_1 C_m),$$

где C_n — предельная величина C_a , когда $K_1 C_m \gg C_e$, т. е. слой эмульгатора насыщен инициатором; K_1 — постоянная, характеризующая среднюю продолжительность пребывания молекулы инициатора в слое эмульгатора. Из сказанного следует, что для систем с водорастворимыми инициаторами в кинетических уравнениях в качестве независимого переменного следует рассматривать не концентрацию инициатора в системе — C_m , а концентрацию инициатора в слое эмульгатора — C_a , приведенную к единице концентрации эмульгатора.

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԻՑԵԼԱՑԻՆ ԷՏԱՊԻ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

II. ԷՄՈՒԼՍԱՏՈՐԻ ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ԵՎ ՇԵՐՑԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՑՈՊՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒ ԿՐԵՏԻԿԱԿԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱԶԱՅԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

1. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ, Է. Լ. ՇԱՔԱՐՑԱՆ, Ա. Ա. ՇԱՀԻՅԱՆ և Ա. Մ. ԶԱՌԱՅՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ցույց է տրված՝ որ միցել-շուր, պոլիմեր-մոնոմեր (ՊՄ) մասնիկ-շուր ֆազային միջերեսին էմուլգատորի առաջացրած մոնոմոլեկուլային շերտը հեղուկի կառուցվածք ունի, սակայն մոլեկուլներն ավելի կանոնավոր դասավորություն ունեն և առաջացնում են երկչափում բլուրեղական սիստեմ: Մոնոմերի միգրացիան կաթիլից ՊՄ մասնիկի ծավալ տեղի է ունենում էմուլգատորի շերտի միջով: Ջրալուծ հարուցիչ օգտագործող սիստեմներում էմուլգատորի և հարուցիչի կոնցենտրացիաները փոխադարձորեն կապված են և կինետիկական հավասարումներում որպես անկախ փոփոխական, անհրաժեշտ է դիտարկել հարուցիչի տեսակարար կոնցենտրացիան էմուլգատորի շերտում, որն արտահայտվում է Լենգմյուրի հավասարումով:

Օգտվելով գրաֆիների տեսությունից ցույց է տրված, որ միցելներում և էմուլսիոն շերտում էմուլգատորի մոլեկուլներն առաջացնում են հավասարակող վեցանկյան կառուցվածքով միկրոկապիլլարների հաղորդակից սիստեմ, որի բարձրությունը հավասար է էմուլգատորի մոլեկուլի երկարությանը: Հաշվարկումը ցույց է տալիս, որ մոնոմերի մոլեկուլները անդավորվում են այդ միկրոկապիլլարների մեջ: Ենթադրվում է, որ միջավայրի pH-ը, շերմաստիճանը, էլեկտրոլիտները և այլն գերազանցապես ազդում են էմուլգատորի շերտի վիճակի վրա, ապա նրա միջոցով պոլիմերման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. W. McBain, Colloid Science, Heath, Boston, 1950.
2. G. S. Hartley, Kolloid. Z., 88, 22 (1939).
3. W. D. Harkins, R. Mittelmann, J. Colloid Sci., 4, 367 (1949).
4. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура, Коллоидные поверхностно-активные вещества, изд. Мир*, 1966, стр. 30—38.
5. K. J. Mysels, L. H. Princen, J. Phys. Chem., 63, 1696 (1959); P. Debye, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 575 (1949); D. Stigter, R. I. Williams, K. J. Mysels, J. Phys. Chem., 59, 330 (1955); D. Stigter, K. J. Mysels, J. Phys. Chem., 59, 45 (1955) A. M. Mankowich, J. Phys. Chem., 58, 1027 (1954).
6. А. И. Юрженко, Р. В. Кучер, Колл. ж., 16, 219 (1954).
7. P. Debye, E. W. Anacker, J. Phys. Coll. Chem., 55, 644 (1951).
8. Р. В. Кучер, А. И. Юрженко, Колл. ж., 15, 442 (1953).
9. K. Granath, Acta. Chem. Scand., 4, 103 (1950).
10. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 338 (1966).
11. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968).

12. А. И. Юрженко, ЖОХ, 16, 1171 (1946); А. И. Юрженко, С. М. Минц, ДАН СССР, № 2, 106 (1945); Л. Е. Перегудова, С. С. Воцкий, Колл. ж., 10, 309 (1948).
13. П. А. Демченко, Колл. ж., 23, 31, 36 (1961).
14. С. Н. Nestler, Dissertation, University of Akron Ph. D. 1964.
15. О. Оре, Теория графов, Изд. „Наука“, Москва, 1968.
16. О. Оре, Графы и их применение, Изд. „Мир“, Москва, 1955.
17. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. Р. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физхимии, вып. I, стр. 5, Госиздат, Москва, 1958.
18. П. М. Хомиковский, Усп. хим., 27, 1025 (1958); А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, ДАН, 97, 111 (1954); ЖОХ, 28, 250 (1955); Труды 3-ей конф. по колл. химии изд. АН СССР, 1956, стр. 441.
19. Сб. „Синтез латексов и их применение“, под ред. А. В. Лебедева и др., Госхимиздат, 1961, стр. 136—142.
20. Э. Л. Шакарян, А. Г. Мелкоян, Р. В. Багдасарян, Арм. хим. ж. (в печати).
21. W. D. Harkins, J. Polymer Sci., 5, 217 (1950).
22. W. D. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).