

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 678.744

О ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СКОРОСТЬ
ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Р. С. АРУТЮНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1978

До последнего времени общепринятой была мицеллярная теория эмульсионной полимеризации. Существующие трактовки этой теории принципиально отличаются друг от друга.

Согласно Харкинсу [1], Смигу и Иварту [2], первичные радикалы генерируются в водной фазе (при применении водорастворимых инициаторов), диффундируют в мицеллы эмульгатора, где и начинается рост цепи. Процесс продолжается в полимерно-мономерных частицах. Мономер до исчезновения капелек мигрирует в полимерно-мономерные частицы, причем диффузия мономера не лимитирует скорость полимеризации. Согласно [2], скорость полимеризации пропорциональна числу этих частичек, концентрации мономера в них, и поэтому в определенном интервале изменения конверсии скорость остается постоянной. Каждая полимерно-мономерная частица—это самостоятельный очаг полимеризации.

Медведев [3, 4] предполагает, что слои мицелл играют определяющую роль при эмульсионной полимеризации. Они являются основными очагами роста цепи. В ряде случаев инициатор распадается в слоях мицелл. Согласно Медведеву, между очагами полимеризации возможен массообмен.

Развивая представления Медведева, Мелконян [5, 6] предполагает, что инициатор адсорбируется на поверхности слоев мицелл, где и иницируется полимерная цепь. В росте цепи участвуют молекулы мономера, солюбилизованные в «капиллярах» мицелл, где они ориентированы. Таким образом, Мелконян полагает наличие «коллективных» актов в эмульсионной полимеризации.

Однако наши данные [7—10] по определению величины и скорости солюбилизации различных виниловых и диеновых мономеров в водных растворах анионоактивных и неионогенных ПАВ приводят к однозначному выводу о том, что скорость солюбилизации мономеров значитель-

но меньше скорости их полимеризации. Поэтому солюбилизация не может быть определяющим этапом при эмульсионной полимеризации. Кроме того, существуют экспериментальные факты, которые трудно объяснить на основе мицеллярной теории. Например, не совсем ясна роль эмульгатора. В литературе имеются работы, в которых описаны безэмульгаторная полимеризация [11, 12] или эмульсионная полимеризация в отсутствие мицелл [13]. Имеются неясности в топахимии распада инициатора и иницировании цепи, в объяснении влияния добавок, в частности неорганических солей, на кинетику эмульсионной полимеризации и т. д.

В последнее время Праведниковым и Грицковой [14] выдвинута новая немиецеллярная теория эмульсионной полимеризации, где развивается принципиально новая точка зрения о дроблении мономерных капелек по ходу процесса.

Исходя из [13, 14] можно полагать, что определяющую роль играет размер частиц эмульсии или число мономерных капелек (МК). Таким образом, скорость эмульсионной полимеризации будет зависеть от тех факторов, от которых зависит число МК. На наш взгляд, такими факторами являются межфазное поверхностное натяжение (σ), разность плотностей водных и органических фаз ($\rho_v - \rho_m$) и соотношение вязкостей мономерных и водных фаз (η_m/η_v).

Эмульгатор в основном выполняет две функции: уменьшает σ и стабилизирует МК. Уменьшение σ способствует дроблению и увеличению удельной поверхности МК. Для предотвращения коалесценции МК необходима некая минимальная концентрация защитника, которым может являться сам эмульгатор. Только при избытке эмульгатора возможно образование мицелл.

Действие добавок на поведение эмульгатора следует рассматривать в основном с точки зрения их влияния на стабилизирующие свойства последнего. Одновременно добавки влияют и на величину σ . Водорастворимый инициатор распадается в водной фазе, а маслорастворимый — в МК.

В работе [15] показано, что удельная поверхность капелек эмульсии типа М/В увеличивается с увеличением разности $\rho_v - \rho_m$ и соотношения η_m/η_v , что является результатом дробления капелек.

Аналогично в эмульсионных полимеризационных системах удельная поверхность или размер МК будет зависеть от разности $\eta_v - \eta_m$ и соотношения η_m/η_v . Возрастание вязкости неводной фазы способствует дроблению МК, и даже при низких конверсиях мономера должно происходить интенсивное дробление МК (Надо отметить, что по ходу процесса разность $\eta_v - \eta_m$ уменьшается, а δ должна увеличиваться).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
2. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).

3. А. Шейнкер, С. С. Медведев, ДАН СССР, 97, III (1934).
4. С. С. Медведев Кинетика и механизм образования и превращений макромолекул. Изд. «Наука», М., 1968.
5. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, А. М. Зарафян, Арм. хим. ж., 22, 1062 (1969).
6. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
7. Л. Г. Мелконян, Р. С. Арутюнян, Е. Н. Атанасян, Арм. хим. ж., 29, 12 (1976).
8. Р. С. Арутюнян, А. Л. Пембеджян, Е. Н. Атанасян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 30, 288 (1977).
9. Р. С. Арутюнян, Н. М. Бейлерян, Е. Н. Атанасян, Л. Х. Симонян, Арм. хим. ж., 31, 560 (1978).
10. Р. С. Арутюнян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 70 (1978).
11. M. C. Wilkinson, R. A. Cow, Polymer preprints, 16, 781 (1975).
12. K. Furukawa, W. Nodde, J. Leklenc, Koll. Zeit., 250, 908 (1972); J. Melracken, A. Datumer, J. Appl. Sci., 18, 3365 (1974).
13. J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, J. Pol. Sci., 11, 5031 (1973).
14. И. А. Грицкова, Л. И. Седякова, Д. С. Мурадян, А. Н. Праведников, ДАН СССР, 238, 607 (1978).
15. «Эмульсии», под ред. Ф. Шермана, пер. с англ., Изд. «Химия», Л., 1972.