

3. Никитин И. В., Мирошниченко И. В., Кудряшов Л. И., Дяткина М. Е., Кочетков Н. К.—ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 880.
4. Ehrenberg A., Ehrenberg L., Löfroth G. — Riso Report, 1960, vol. 16, p. 25.
5. Phillips G. O., Baugh P. J., Löfroth G. — J. Chem. Soc., 1966, vol. 4A, p. 377.
6. Dizdaroğlu M., Henneberg D., Neuwald K., Schomburg G., von Sonntag G. — Z. Naturforsch., 1977, Bd. 32B, s. 213.
7. Ehrenberg A., Ehrenberg L., Löfroth G. — Acta Chem. Scand., 1963, vol. 17, p. 53.
8. Löfroth G. — Acta Chem. Scand., 1967, vol. 21, p. 1997.
9. Абагян Г. В. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 8, с. 491.
10. Lefebvre R., Maruani J. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 1480.
11. Абагян Г. В.—ДАН Арм. ССР, 1982, т. 74, с. 188.

Армянский химический журнал, т. XL, № 1, стр. 10—15 (1987 г.)

УДК 541.182.4/6 : 541.64

О МЕХАНИЗМЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИИРОВАННОЙ МАСЛОРАСТВОРИМЫМ ИНИЦИАТОРОМ

Р. С. АРУТЮНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1985

Рассмотрены некоторые вопросы механизма эмульсионной полимеризации (ЭП) с применением маслорастворимого инициатора—динитрила азонизомасляной кислоты. Из анализа экспериментальных данных сделано заключение, что процесс полимеризации начинается и протекает в капелях мономера. Большая скорость ЭП по сравнению со скоростью полимеризации в массе обусловлена не скоростью иницирования, а особенностями эмульсий и их влиянием на элементарные акты роста и обрыва цепи.

Табл. 2, библиограф. ссылки 13.

В литературе существуют различные точки зрения относительно механизма ЭП, инициированной маслорастворимым инициатором. Некоторые авторы предполагают, что при использовании маслорастворимых инициаторов, независимо от растворимости мономера в воде, полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) образуются из мицелл эмульгатора, где начинается полимеризация [1]. Другие считают, что основной зоной ЭП являются не мицеллы, а капли мономера, образующиеся в самом начале полимеризации [2, 3].

Начинается ли процесс в той или иной зоне эмульсионной системы—это, в основном, зависит от распределения реагентов (в частности моно-сравнимых скоростях иницирования полимеризации в массе и эмульсионной системе существенно влияет на скорость иницирования [4] и соответствующим образом на процесс полимеризации. Однако эмульсионная система может влиять и на другие элементарные акты ЭП. Для выяснения этого целесообразнее изучить процесс полимеризации при сравнимых скоростях иницирования полимеризации в массе и в эмульсии, что наблюдается при применении в качестве инициаторов пероксида бензонла, динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) и др. [4, 5]. Полученные нами экспериментальные данные по распределению ДАК в

эмульсионной системе [6] и закономерности его распада в этих системах [7] позволяют рассмотреть вопрос о зарождении ПМЧ с точки зрения распределения компонентов в эмульсионной системе.

В данной работе рассмотрен механизм ЭП стирола с применением в качестве инициатора ДАК. Эмульгаторы: алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30), полиоксиэтилированный гексадеканол— $C_{16}H_{33}(C_2H_4O)_{20}OH$ (ОС-20). Скорость полимеризации стирола определяли dilatометрическим методом. Опыты проводились при $60 \pm \pm 0,1^\circ C$. Соотношение фаз вода : стирол = 2 : 1.

При перемешивании мономерной фазы с водной образуются капельки мономера, на поверхности которых адсорбированы молекулы эмульгатора. При достаточном количестве эмульгатора в водной среде образуются также мицеллы. Количественные соотношения образовавшихся капелек и мицелл приведены в табл. 1. Расчеты проводились с учетом, что площадь, приходящаяся на одну молекулу Е-30 в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела водный раствор/стирол, равна $1,89 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ [8], а число агрегации мицелл ≈ 130 [9]. В принципе маслорастворимые компоненты полимеризационной системы (в том числе и инициатор) могут диффундировать из капелек мономера к мицеллам и локализовываться в них. Зная количество молекул мономера в одной мицелле (в случае стирола оно примерно равно 100 [6, 10]) при различных диаметрах капелек, можно рассчитать общее количество стирола в мицеллах эмульсионной системы. Оно равно 0,7 (при $r = 1 \cdot 10^4 \text{ \AA}$) — 0,2 % (при $r = 2500 \text{ \AA}$) от исходного количества мономера. ДАК

Таблица 1

Зависимость числа частиц в исходной эмульсии от радиуса капелек стирола. Объем стирола — $5 \cdot 10^2 \text{ см}^3$, соотношение фаз вода : стирол = 2 : 1, концентрация Е-30 — $6,37 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

Частицы	Радиус, $\text{\AA}$			
	10000	5000	2500	500
капля	$1,2 \cdot 10^{14}$	$9,6 \cdot 10^{14}$	$7,6 \cdot 10^{15}$	$9,5 \cdot 10^{17}$
мицеллы	$2,3 \cdot 10^{20}$	$2,1 \cdot 10^{20}$	$5,6 \cdot 10^{19}$	нет мицелл

также может вместе с молекулами мономера переноситься из капелек к мицеллам. Однако, как было показано нами, присутствие второго солюбилизата может существенно влиять на солюбилизацию ДАК. Установлено, что ДАК совместно с метилметакрилатом и хлоропреном практически не переносится из капелек к мицеллам и не локализуется в них [6]. Следовательно, при ЭП этих мономеров с применением ДАК в качестве инициатора процесс практически не инициируется и цепь не растет в мицеллах.

В случае стирола инициатор совместно с мономером переносится в мицеллы. Исходя из данных работы [6] можно оценить его количество в мицеллах. Получается, что при исходной концентрации ДАК, равной $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, его количество в мицеллах примерно в 30 (при $r = 1 \cdot 10^4 \text{ \AA}$) и 300 (при $r = 2500 \text{ \AA}$) раз меньше, чем в капельках стирола. Эти

данные говорят о том, что концентрации как стирола, так и ДАК в мицеллах незначительны по сравнению с каплями стирола и, следовательно, вероятность начинания и дальнейшего развития процесса в каплях стирола намного больше, чем в мицеллах. Ввиду того, что ДАК в воде плохо растворяется, протекание полимеризации в воде за счет истинно растворенного инициатора и мономеров будет несущественным и им можно пренебречь.

Закономерности распределения ДАК и другого маслорастворимого инициатора—пероксида бензоила аналогичны [6]. Это позволяет сделать те же выводы о механизме ЭП с применением в качестве инициатора пероксида бензоила.

Таким образом, при применении маслорастворимых инициаторов, независимо от природы эмульгатора и растворимости мономера в воде, процесс инициируется и полимеризация протекает, в основном, в каплях мономера.

В настоящее время нет какого-либо весомого аргумента в пользу того, что в случае маслорастворимых инициаторов полимеризация начинается и протекает в мицеллах. Некоторые исследователи основывались на том, что в мицеллах скорость распада инициатора должна быть больше, чем в массе. Однако наши исследования показали, что в мицеллярных системах (эмульсиях) скорость распада ДАК даже меньше [7], а скорость инициирования при ЭП не больше по сравнению с массой [5]. Следовательно, большие скорости ЭП (табл. 2) не связаны со скоростью инициирования, скорее они являются следствием специфического влияния эмульсионной системы на процесс полимеризации, точнее на скорости актов роста и обрыва цепи. Известно, что в эмульсиях ощутимы степень структурированности и ориентация молекул внутренней фазы [11]. Они в свою очередь могут влиять на скорости элементарных актов роста и обрыва полимерных цепей. Эти факторы находятся в прямой зависимости от размеров частиц: с уменьшением размера частиц (капля эмульсии, ПМЧ) увеличивается степень проявления этих факторов [7]. Размеры частиц, следовательно, и свойства эмульсии зависят от природы эмульгатора, что отражается на кинетике ЭП (табл. 2).

Таблица 2
Влияние температуры на скорость полимеризации
стирола в массе и эмульсиях.

$[DAK] = 2,44 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [эмульгатор] = $6,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л

T, °K	В массе	E-30	OC-20
	$W \cdot 10^3$, %/с	$W \cdot 10^3$, %/с	$W \cdot 10^3$, %/с
318	—	—	7,24
323	0,54	5,33	10,42
328	0,83	6,67	19,43
333	2,04	11,7	23,3
338	3,75	16,3	—
343	6,03	29,3	—

На основании данных табл. 2 определены эффективные энергии активации полимеризации в массе и эмульсиях. Они равны соответственно 101 (в массе), 78 (в случае Е-30) и 75 (в случае ОС-20) кДж/моль. Энергии активации иницирования ($E_{ин}$) при эмульсионной и гомогенной полимеризации стирола в присутствии ДАК соответственно равны 137 и 125 кДж/моль [5]. Энергия активации процесса полимеризации складывается из соответствующих значений энергии активации элементарных актов:

$$E_{пол} = 1/2 E_{ин} + (E_p - 1/2 E_{об}) \quad (1)$$

Имея значения $E_{пол}$ и $E_{ин}$, можно определить разность $(E_p - 1/2 E_{об})$, которая при ЭП равна 9,5 (в случае Е-30) и 6,5 (в случае ОС-20), а при полимеризации в массе—37 кДж/моль. Уменьшение разности $(E_p - 1/2 E_{об})$ в эмульсиях может быть следствием уменьшения E_p или увеличения $E_{об}$. Обычно $E_{об}$ мала: рекомбинация двух радикалов протекает с незначительной энергией активации [12]. Так как в уравнении (1) перед $E_{об}$ имеется еще 1/2, то ее иногда даже не учитывают. Допустим, что в эмульсиях $E_{об}$ величина немалая. Это может быть следствием уменьшения реакционной способности радикала и может привести к уменьшению скорости полимеризации, чего не наблюдается в действительности (табл. 2). Можно предположить, что уменьшение разности $(E_p - 1/2 E_{об})$, в основном, обусловлено уменьшением E_p в эмульсиях. Трудно предсказать причины, приводящие к уменьшению энергетического барьера взаимодействия молекул мономера с растущим радикалом. Однако тот факт, что в эмульсиях скорость полимеризации, по крайней мере, на один порядок больше, говорит в пользу того, что при ЭП уменьшение E_p должно быть значительнее, чем увеличение $E_{об}$.

Таким образом, уменьшение энергии активации полимеризации в эмульсиях по сравнению с массой обусловлено уменьшением разностей энергии активации элементарных актов роста и обрыва полимерной цепи. Это и является одной из причин увеличения скорости полимеризации в эмульсиях.

С топологией процесса в значительной степени связаны кинетические особенности ЭП и ее основное преимущество—получение высокомолекулярных полимеров при больших скоростях реакции. Это нельзя объяснить малой концентрацией инициатора в капельках мономера. Дело в следующем: при одной и той же исходной концентрации инициатора его количество одинаково в единице объема мономера, независимо от того, он находится в виде эмульсии или в сплошной среде, т. е. независимо от степени дисперсности частиц в эмульсионной системе соотношение мономер: инициатор в них постоянно. Если подходить к вопросу вероятности обрыва цепи с точки зрения влияния концентрации инициатора, то эта вероятность должна быть одинакова в эмульсиях и массе. Однако известно [12], что константа скорости обрыва цепи ($K_{об}$) при ЭП примерно в 1000 раз меньше, чем при гомогенной. Это различие может иметь как энергетический, так и энтропийно-стерический характер, что следует из уравнения Аррениуса. Если уменьшение $K_{об}$ было бы связано с повышением $E_{об}$, то, чтобы $K_{об}$ уменьшилось в 1000 раз, соглас-

но нашим расчетом, E_{06} должна была примерно в полтора раза превышать E_p , что не имеет физического обоснования и не вытекает из кинетических закономерностей ЭП. Можно предположить, что снижение K_{06} в эмульсиях, в основном, связано с энтропийным фактором. Специфические свойства эмульсионной системы, по-видимому, в значительной степени сказываются на предэкспоненциальном множителе. Во-первых, с увеличением степени дисперсности увеличиваются структурированность и вязкость мономерной фазы и уменьшается скорость поступательного движения частиц (молекул, радикалов, макрорадикалов) в ней. Во-вторых, с увеличением степени дисперсности увеличивается и внутреннее или избыточное давление в мономерной фазе, что также может привести к уменьшению скорости поступательного движения частиц в ней. Поскольку стадия обрыва цепи лимитируется диффузией [12], то в эмульсиях указанные факторы должны привести к уменьшению K_{06} по сравнению с массой, причем с увеличением дисперсности системы должна уменьшаться K_{03} и, следовательно, скорость и средняя степень полимеризации увеличиваться, что подтверждено многочисленными экспериментами. В процессах полимеризации в массе и эмульсиях реакция обрыва цепи значительно более чувствительна к вязкости среды, чем реакция роста цепи и, естественно, что изменение вязкости эмульсии в большей степени влияет на константу обрыва цепи.

Если сравнить полученные закономерности полимеризации с закономерностями окисления в эмульсиях [13], где применяются маслорастворимые инициаторы, то, очевидно, одинаковое действие степени дисперсности эмульсий на эти два класса радикально-цепных процессов.

Таким образом, кинетика и механизм полимеризации в эмульсиях в основном определяются специфическими свойствами эмульсионных систем.

ՅՈՒՂԱԼՈՒԹ ՀԱՐՈՒՑԻՉՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ի. Ս. ՀԱՐՈՒՑՅՈՒՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Քննարկված են յուղալուծ հարուցիչների կիրառմամբ էմուլսիոն պոլիմերացման մեխանիզմի մի քանի հարցեր: Փորձնական տվյալների վերլուծությանից եզրակացված է, որ պոլիմերացման պրոցեսը սկսվում և ընթանում է մոնոմերի կաթիլներում: Էմուլսիոն պոլիմերացման մեծ արագությունը համեմատած մասսայում պոլիմերացման արագության հետ պայմանավորված չէ հարուցման արագության մեծացմամբ, այլ էմուլսիայի առանձնահատկություններով և շղթայի աճի ու հատման տարրական ակտերի վրա դրանց ազդեցությամբ:

ON THE MECHANISM OF EMULSION POLYMERIZATION INITIATED WITH OIL-SOLUBLE INITIATORS

R. S. HAROUTYUNIAN and N. M. BEYLERIAN

Some problems concerning the mechanism of emulsion polymerization initiated with oil-soluble initiators have been discussed. It has

been assumed from experimental data that the polymerization process begins and proceeds in the monomer droplets. The higher polymerization rate in emulsion as compared with that in bulk is conditioned not by an increase in the initiating rate but by the characteristics of the emulsion and by the influence of the latter upon the chain propagation and termination elementary acts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хомиковский П. М. — Усп. хим., 1959, т. 27, с. 1025.
2. Елшеева В. И. — Полимерные дисперсии. М.; Химия, 1980, с. 73.
3. Зуйков А. В., Грицкова И. А., Медведев С. С. — Колл. ж., 1972, т. 34, с. 203.
4. Иванцев С. С., Соломко Н. Н., Коноваленко В. В., Юрженко В. А. — ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 593.
5. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 1055.
6. Арутюнян Р. С., Пембеджян А. Л., Атанасян Е. Н., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 288.
7. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 1050.
8. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. Е. — Межвуз. сб. науч. тр. (химия и хим. технология). Ереван, ЕГУ, 1982, с. 51.
9. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М., Атанасян Е. Н., Симонян Л. Х. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, с. 560.
10. Арутюнян Р. С. — Уч. зап. ЕГУ (естествен. науки), 1978, № 3, с. 70.
11. Адамсон А. — Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979.
12. Оудиан Дж. — Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, с. 221, 268, 244.
13. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 1475.

Армянский химический журнал, т. XL, № 1, стр. 15—22 (1987 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183 : 546.264

ПОЛУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННО-ЕМКОГО МЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, Г. Ш. ОВСЕПЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН,
Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и С. М. МОСИКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1985

Определены оптимальные условия получения аморфного гидрометасиликата кальция с развитой поверхностью, пористостью и тонкодисперсным гранулометрическим составом ($S_{\text{по кр.}} \approx 170 \div 200 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} \approx 0.8 \div 1.0 \text{ см}^3/\text{г}$, зернение $5 \div 20 \text{ мкм}$), который может быть использован для разработки на его основе адсорбента для тонкослойной хроматографии.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 15.