

А. ЮРЖЕНКО и С. МИНЦ

**СТЕПЕНЬ ДИСПЕРСНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ
НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VII 1946)

В предыдущих наших работах ⁽¹⁾ показано, что полимеризацию углеводородов в эмульсиях необходимо рассматривать как процесс, протекающий в водной фазе. Это же отмечается в недавно опубликованных сообщениях ряда авторов ⁽²⁾. В присутствии эмульгаторов резко возрастает растворимость мономеров в водной фазе эмульсии ⁽³⁾. Как показывает расчет, при имеющейся в эмульсии поверхности раздела ⁽⁴⁾ переход углеводорода в водную фазу для восстановления равновесия, нарушаемого в процессе полимеризации мономера, происходит быстрее реакции полимеризации и не лимитирует процесса.

Коллоидную схему протекания этой реакции мы представляем себе следующим образом. На рис. 1 представлены две области дисперги-

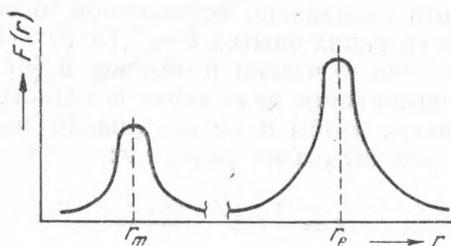


Рис. 1. Диспергирование углеводорода в эмульсии: r_m — область коллоидного диспергирования (в мицеллах эмульгатора), r_e — диспергирование в виде капель эмульсии

рования мономера при эмульгировании его в растворе эмульгатора: область грубого раздробления r_e , отвечающая обычной эмульсии, и область коллоидного раздробления r_m , отвечающая накоплению мономера в мицеллах эмульгатора при его переходе в водную фазу. Полимеризация протекает в мицеллах эмульгатора, в области коллоидного его диспергирования. Развитая поверхность раздела в эмульсии обеспечивает непрерывное насыщение мономером мицелл эмульгатора по мере его исчерпания.

В соответствии с таким мицеллярным характером эмульсионной полимеризации, объем мицеллы должен возрастать по мере накопления в ней полимера. Если обозначим через V_m объем мономера с

плотностью d_m , поглощаемый единицей объема водной фазы эмульсии при полимеризации, то

$$V_m = \frac{d_p}{d_m} \sum_{i=1}^n v_i = \frac{d_p}{d_m} V_p, \quad (1)$$

где V_p — общий объем образовавшегося при этом полимера (с плотностью d_p), состоящий из n частиц объемом v_i каждая, соответственно кривой распределения. Если иметь в виду средний объем глобул полимера \bar{v} и отвечающий ему средний радиус r , то

$$V_p = n\bar{v} = k_1 \bar{v} = k_2 r^3. \quad (2)$$

Мы можем допускать, что число частиц полимера n в процессе полимеризации меняется незначительно. Величина n , определяемая числом мицелл эмульгатора в единице объема водной фазы, зависит от концентрации и природы эмульгатора, pH и наличия электролитов в водной фазе, т. е. от факторов, определяющих первоначальную структуру мицелл эмульгатора. В процессе полимеризации эти факторы практически не меняются.

Так как V_p пропорционально концентрации полимера в латексе c , то

$$r = kc^{1/3}. \quad (3)$$

В настоящем сообщении приведены данные по изменению величины частиц образующегося полимера в процессе эмульсионной полимеризации. Имеющиеся литературные данные по дисперсности синтетических латексов (⁵) относятся к отдельным образцам различных латексов и не касаются влияния различных факторов при полимеризации.

Величина частиц полимера определялась с помощью щелевого ультрамикроскопа Цейсса. Находилось число частиц в 1 мм³ исходного латекса по соотношению $N = n \cdot z / v$, где v — объем в рабочей кювете, оптически вырезаемый специально вставленной в окуляр диафрагмой и щелью микроскопа (в наших опытах $v = 5,75 \cdot 10^{-2} \cdot 4,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1,9 \cdot 10^{-2} = 4,92 \cdot 10^{-5}$ мм³), n — число частиц в объеме v (бралось среднее из 100 отсчетов); z — применяемое разведение исходного латекса (до 1:10⁶), определяемое условием, чтобы n не превышало значения 5—6.

Из величины N рассчитывался радиус r :

$$r = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{0,06 c d_e}{\pi N d_p}},$$

где d_e и d_p — плотности латекса и полимера, а c — концентрация полимера в латексе в процентах.

Значения N и r , рассчитанные для различных разведений одного и того же образца латекса, обычно совпадали.

Латексы получались полимеризацией бутадиена-1,3 в эмульсиях, стабилизированных 4,5% раствором олеата натрия. Некоторые опыты были проведены с раствором некаля (Na-соль бутил α -нафталин сульфокислоты) такой же концентрации. Инициатором полимеризации во всех случаях служила гидроперекись третичного бутилового спирта, прибавляемая в концентрации 0,8% на мономер. Опыты проводились при 48°.

Полученные результаты приведены в таблице.

Из таблицы следует, что средняя величина частиц полимера возрастает с увеличением концентрации образующегося латекса, или, другими словами, область коллоидного диспергирования углеводорода в водной фазе (r_m на рис. 1) смещается в сторону больших частиц

Величина частиц полимера в синтетических латексах на разных стадиях их образования

№ опыта	Водная фаза	Отношение фаз углеводородной к водной	Концентрация латекса c в %	Число частиц полимера N , в 1 мм^3 латекса	Средний радиус частиц полимера найден., в μ	Средний радиус частиц полимера, рассчитан. по ур-ию (3), в μ	$\sqrt[3]{\frac{N}{c}}$
1	4,5% раствор олеата натрия	1:1	25,1	$502 \cdot 10^7$	0,233	0,234	2,93
2		1:1	26,3	$444 \cdot 10^7$	0,244	0,238	2,97
3		1:1	8,2	$521 \cdot 10^7$	0,160	0,161	2,02
4		1:1	7,2	$421 \cdot 10^7$	0,163	0,154	1,93
5		1:5	10,0	$535 \cdot 10^7$	0,169	0,169	2,16
6		1:5	9,5	$618 \cdot 10^7$	0,165	0,166	2,12
7		1:8	3,0	$463 \cdot 10^7$	0,120	0,116	1,45
8		1:10	1,5	$322 \cdot 10^7$	0,106	0,091	1,14
9	4,5% раствор некаля	1:1	14,1	$340 \cdot 10^9$	0,042	—	—
10		1:1	11,4	$345 \cdot 10^9$	0,043	—	—

в процессе полимеризации. Увеличение радиуса частиц полимера следует уравнению (3), т. е. пропорционально корню кубическому из концентрации полимера в латексе, что хорошо видно из таблицы и рис. 2.

Полученная зависимость указывает на справедливость допущения, сделанного нами при выводе соотношения (3), что число частиц образую-

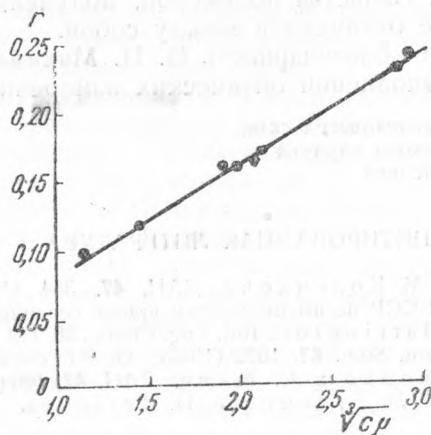


Рис. 2. Зависимость радиуса частиц полимера от концентрации полимера в образующемся латексе

щегося полимера практически не меняется в процессе полимеризации. Это число определяется числом мицелл эмульгатора в единице объема водной фазы, поскольку мицеллы являются центрами полимеризации, и зависит прежде всего от природы и концентрации применяемого эмульгатора.

Возрастание размеров частиц полимера („разбухание“ мицелл) в процессе полимеризации схематически показано на рис. 3. В исходной мицелле, насыщенной мономером (рис. 3, *a*) полимеризация приводит к вытеснению эмульгатора и притоку новых порций мономера (*b*), как растворяющегося в самом полимере, так и адсорбирующегося на нем с эмульгатором. Возрастание размера частиц происходит либо до исчерпания мономера, либо до прекращения процесса в силу других обстоятельств.

Природа эмульгатора должна оказывать существенное влияние на величину частиц полимера, так как структурой его молекулы определяется величина первичных мицелл (а следовательно, и число центров полимеризации). Наши опыты с некалем согласуются с этим положением. Как видно из таблицы, частицы полимера, полученные

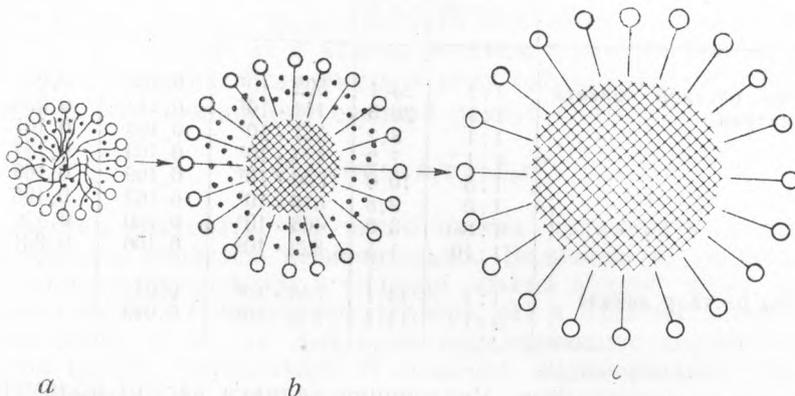


Рис. 3. Схема роста мицеллы эмульгатора в процессе эмульсионной полимеризации углеводорода (заштрихованная область соответствует накапливаемому полимеру)

с некалем, значительно меньше частиц, полученных с олеатом натрия при тех же условиях. Несомненно, это указывает на меньшие размеры мицелл у некаля. Свойства полимеров, полученных с различными эмульгаторами, также отличаются между собой.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Михайлову за помощь, оказанную им при выполнении оптических измерений.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступило
10 VII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Юрженко и М. Колечкова, ДАН, **47**, 354 (1945); А. Юрженко, Тр. III конференции АН СССР по высокомолекулярным соединениям, 1945 г., Москва.
- ² C. Fryling and W. Harrington, Ind. Eng. Chem., **36**, 114 (1944); I. Kolthoff and W. Doll, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1672 (1945); G. Price and C. Adams, *ibid.*, **67**, 1674 (1945).
- ³ А. Юрженко и С. Минц, ДАН, **47**, 106 (1945).
- ⁴ А. Юрженко, ЖФХ, **19**, 152 (1945).
- ⁵ M. Ardenne и D. Beischer, Kautschuk, No. 5, 55 (1940).