

П. М. ХОМИКОВСКИЙ

О МЕХАНИЗМЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИАНИДА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ВОДЕ И В РАСТВОРАХ МЫЛ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 III 1948)

Наблюдающееся при эмульсионной полимеризации увеличение скорости реакции (по сравнению с полимеризацией в гомогенных системах) не имело достаточно ясного объяснения. Коллоидная раствори-

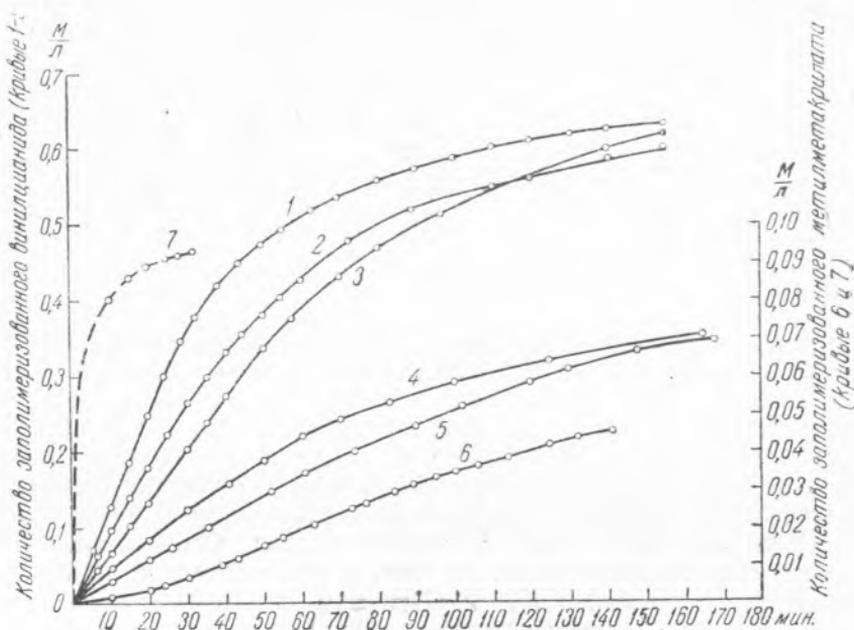


Рис. 1. Скорость полимеризации винилцианида и метилметакрилата в воде и в растворах пальмитата калия. 1 — винилцианид (0,855 М/л) в воде; 2 — винилцианид (0,912 М/л) в 5% растворе пальмитата калия; 3 — винилцианид (0,899 М/л) в 8% растворе пальмитата калия; 4 — винилцианид (0,479 М/л) в воде; 5 — винилцианид (0,471 М/л) в 5% растворе пальмитата калия; персульфата калия 0,006 М/л, $t = 60^{\circ}\text{C}$; 6 — метилметакрилат (0,0938 М/л) в воде; 7 — метилметакрилат (0,0938 М/л), в 3% растворе пальмитата калия; персульфата калия 0,006 М/л, $t = 40^{\circ}\text{C}$

мость мономеров в растворах эмульгаторов и полимеризация в мицеллах не могут объяснить увеличение скорости. В данной работе

показано, что само по себе включение мономера в мицеллы мыл в присутствии водорастворимых перекисей приводит к уменьшению общей скорости реакции. Увеличение скорости полимеризации в растворах эмульгаторов наблюдается не всегда и связано с вторичным эффектом — набуханием или растворением полимера в мономере (внутри полимерно-мономерных частиц). С целью выяснения роли процесса, протекающего в мицеллах эмульгаторов в общем процессе эмульсионной полимеризации, исследовалась скорость полимеризации винилцианида в растворах пальмитата и олеата калия в присутствии персульфата калия. Опыты проводились в отсутствие кислорода. Показано (рис. 1), что скорость полимеризации в растворах мыл меньше, чем в воде и уменьшается с возрастанием концентрации мыла в растворе*, т. е. с увеличением доли мономера, входящего в мицеллы (растворимость винилцианида при 60° С: в воде — 8,8% вес., в 5 и 8% растворах пальмитата калия — 10,5 и 12,3% вес.). Суммарные энергии активации реакций в растворе мыла и в воде имеют близкие значения. Начальная скорость полимеризации в воде пропорциональна концентрации мономера в степени 2,5.

Таблица 1

Скорость полимеризации винилцианида в водном растворе в присутствии пальмитата калия (60° С)

Начальная концентр. винилцианида в растворе		Концентр. пальмитата калия в г/100 мл	Растворимость винилцианида при 60° С в %	Начальная концентр. винилцианида в воде, a_0 , М/л	v_0 М/л·мин. (по рис. 1)	v_0 по расчету: $v_0 = k a_0^{2,5}$
a , М/л	%					
0,855	4,52	0	8,8	0,855	0,0125	—
1,155	6,12	5	10,5	0,968	0,165	0,017
0,912	4,83	5	10,5	0,764	0,009	0,0095
0,899	4,76	8	12,3	0,643	0,0065	0,0063
0,479	2,56	0	8,8	0,479	0,004	—
0,471	2,49	5	10,5	0,395	0,103	0,0026

В табл. 1 приведены результаты расчета начальной скорости полимеризации винилцианида в молекулярном водном растворе в присутствии мыла (в ненасыщенных растворах). Предполагается применимость закона Генри к распределению мономера между водой и мицеллами эмульгатора. Как видно из таблицы, уменьшение начальной скорости** полимеризации в растворах мыл в пределах ошибки опыта соответствует падению концентрации винилцианида в водном растворе вследствие его растворения в мицеллах мыл. Следовательно, винилцианид, включенный в мицеллы мыл, в присутствии водорастворимого инициатора не полимеризуется. Правильность этих данных подтверждается также следующим опытом. Винилцианид взбалтывался в течение 30 мин. с водным раствором персульфата калия (0,16 г/100 мл), затем отделенный винилцианид освобождался от растворенного воздуха и выдерживался в термостате при 60°. В течение 8 час. образования полимера не происходило. Скорость полимеризации метилметакрилата (по нашим измерениям (рис. 1) и по литературным данным (1)),

* Установлено, что в исследованных растворах мыл омыление винилцианида не происходит.

** Скорость реакции в системе, содержащей мыло, увеличивается во времени (по сравнению со скоростью реакции в чистой воде), так как по мере полимеризации винилцианид из мицелл мыла переходит в водный раствор. В конце полимеризации скорости реакции в воде и в мыльном растворе приблизительно одинаковы (рис. 1).

а также стирола (2) в растворах мыл и в эмульсиях больше, чем в воде, и возрастает с увеличением концентрации мыла в растворе.

Различное поведение винилцианида и метилметакрилата, а также стирола связано со способностью полимеров набухать и растворяться в собственных мономерях. В представлениях о механизме эмульсионной полимеризации (3, 4) это не учитывалось, и поэтому не могло быть объяснено различие в скоростях полимеризации в гомогенных системах и в эмульсиях.

В присутствии водорастворимых перекисей инициирование и начальный рост цепей происходят в молекулярном растворе в воде*. Полимеризация в мицеллах мыл в этом случае, вероятно, вовсе не имеет места или происходит в незначительной степени. Молекулы полимера (часть их представляют собой свободные радикалы) выпадают из раствора и адсорбируют эмульгатор. В случае полимеров, набухающих или растворяющихся в своих мономерях, к полимеру диффундируют (4) через водную фазу из капель эмульсии и из мицелл молекулы мономера. Образуются полимерно-мономерные частицы (4), в которых и протекает дальнейшая реакция (развитие и обрыв цепей).

Общая скорость реакции в частице значительно больше, чем при полимеризации в растворе или в массе, из-за понижения скорости рекомбинации активных полимеров вследствие: 1) резкого возрастания вязкости в частице (5-7), переплетения цепей и образования структур, 2) малого числа активных полимеров в каждой частице**. Скорость рекомбинации радикалов, находящихся в разных частицах, определяется, по видимому, скоростью коагуляции частиц (7), защищенных адсорбционным слоем эмульгатора. Средний размер полимерно-мономерных частиц уменьшается с увеличением концентрации мыла (10), что и вызывает увеличение скорости реакции, так как: а) число активных молекул полимера в частице уменьшается, б) возрастает скорость диффузии мономера внутрь частиц при увеличении их удельной поверхности.

Возможно и непосредственное влияние воды (как полярной среды) на скорость полимеризации. Полимеризация в полимерно-мономерных частицах может иметь место и без эмульгатора (в растворе и в эмульсии (8)). В этом случае общая скорость реакции меньше, чем в растворе мыла, так как полимерно-мономерные частицы имеют наибольшую величину — происходит увеличение скорости коагуляции (частицы не стабилизированы). Отношение $K_{\text{роста}} / \sqrt{K_{\text{обрыва}}}$ при полимеризации метилметакрилата в 1% растворе эмульгатора равно 14,4 и в водном растворе 1,3 (1), тогда как при полимеризации в органических растворителях (в гомогенной системе) эта величина составляет 0,05 (9)***.

Интересно, что дальнейшее увеличение концентрации эмульгатора от 1 до 3% вызывает уменьшение величины $K_{\text{роста}} / \sqrt{K_{\text{обрыва}}}$. Это также подтверждает, что основная роль эмульгатора при полимеризации под влиянием водорастворимых инициаторов заключается в стабилизации полимерно-мономерных частиц. В этом случае возрастание

* Вполне вероятно, что инициирование происходит и в местах контакта водорастворимого инициатора с мономером, т. е. на поверхности капель эмульсии. В случае мономеров, весьма мало растворимых в воде, роль этого процесса может быть значительной.

** Если начальный размер полимерно-мономерных частиц составляет около 200 \AA (12), то при степени полимеризации около 1000 в частице (при полной полимеризации) содержится 5—8 молекул полимера. Эти частицы и при малой степени превращения образовались, вероятно, в результате коагуляции, так что первичные полимерно-мономерные частицы содержат еще меньшее количество молекул полимера.

*** Пользуюсь случаем выразить благодарность Х. С. Багдасаряну, указавшему мне эти данные и вычислившему приведенные значения констант.

концентрации эмульгатора вызывает увеличение скорости реакции до предела стабилизации этих частиц. Дальнейшее повышение концентрации эмульгатора может привести к увеличению среднего размера частиц⁽¹¹⁾ и соответственно к уменьшению скорости полимеризации.

В случае полярных полимеров, не растворяющихся и не набухающих в своих мономерах (винилцианид, хлористый винилиден и др.), полимеризация и в присутствии эмульгатора, вероятно, целиком протекает в молекулярном растворе мономера в воде. Выпадающие частицы полимера слабо стабилизируются мылом и легко образуют крупные агрегаты. Капли эмульсии служат резервуаром, с помощью которого в водном растворе поддерживается постоянная концентрация мономера.

При полимеризации с перекисями, растворимыми в мономерах, скорость реакции в мицеллах равна скорости полимеризации в массе или превышает ее⁽³⁾ вследствие коллоидной растворимости перекиси и большей скорости ее распада в растворах мыл⁽¹²⁾.

В заключение приношу глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР С. С. Медведеву за внимательное отношение к работе и ценные советы при обсуждении результатов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
7 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

4. ¹ J. H. Baxendale, M. G. Evans and J. K. Kilham, *Trans. Farad. Soc.*, **2**, 668 (1946). ² J. M. Kolthoff and W. J. Dale, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 441 (1947). ³ А. И. Юрженко, *ЖОХ*, **16**, 1171 (1946); А. И. Юрженко и С. М. Минц, *ДАН*, **47**, 106 (1945); **55**, 339 (1947); А. И. Юрженко и М. Колечкова, *ДАН*, **47**, 354 (1945). ⁴ W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1947); W. D. Harkins and R. S. Stearns, *J. Chem. Phys.*, **14**, 214, 215 (1946). ⁵ С. Медведев, О. Корецкая и Е. Алексеева, *ЖФХ*, **17**, 391 (1943); П. С. Шанторович и С. С. Медведев, *ЖФХ*, **21**, 1163 (1947). ⁶ H. P. Hohenstein and H. Mark, *J. Polym.*, **1**, 549 (1946). ⁷ J. H. Baxendale and M. G. Evans, *Trans. Farad. Soc.*, **43**, 210 (1947); J. H. Baxendale, M. G. Evans and J. K. Kilham, *J. Polym. Sci.*, **1**, 466 (1946); M. G. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 266. ⁸ Б. Н. Рutowский и А. Б. Даванков, *Журн. хим. пром.*, № 2—3, 36 (1944); Б. Н. Рutowский и П. И. Панасюк, там же, № 5, 23 (1944). ⁹ X. С. Багдасарьян, *ЖФХ*, **21**, 25 (1947). ¹⁰ H. V. Klevens, *J. Colloid Sci.*, **2**, 365 (1947). ¹¹ П. М. Хомиковский и П. А. Ребиндер, *ДАН*, **43**, 575 (1938); П. М. Хомиковский, *Колл. журн.*, **2**, 737 (1936); **4**, 139 (1938). ¹² Т. И. Юрженко, Г. Н. Громова и В. Б. Хайцер, *ЖОХ*, **16**, 1505 (1946).