

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЮРЖЕНКО и В. П. ГУСЯКОВ

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРИРОДЫ ЭМУЛЬГАТОРА  
НА ДИСПЕРСНОСТЬ ЛАТЕКСОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 VI 1952)

А. Юрженко и С. Минц (1) впервые показали, что в процессе эмульсионной полимеризации размер полимерных частиц образующегося латекса закономерно возрастает. Этот результат находится в полном согласии с представлением, что полимеризационный процесс в данном случае (бутадиен-1,3) в основном протекает в мицеллах эмульгатора.

Систематическое исследование дисперсности синтетических латексов в связи с условиями и процессом их образования является, как нам кажется, весьма ценным в изучении механизма эмульсионной полимеризации.

Нами проведено изучение степени дисперсности синтетических латексов, полученных в нашей лаборатории, с различной концентрацией и природой некоторых сульфированных эмульгаторов. Подобных исследований в литературе мы не встречаем, хотя некоторые исследователи (2-4) при изучении эмульсионной полимеризации в отдельных случаях приводят данные по дисперсности латексов.

Нами также изучается влияние и других факторов — природы мономера и инициатора, электролитов — на размер латексных частиц (и характер образующихся полимеров).

Степень дисперсности синтетических латексов, лежащая в коллоидной области, определялась нами по измерению мутности  $\tau = I_p / I_0$ , где  $I_p$  — интенсивность рассеянного света,  $I_0$  — интенсивность света, проходящего через раствор. Мутность измерялась с помощью нефелометрической приставки на фотометре типа Пульфриха при длине волны 5300 Å. Дисперсность различных латексов оценивалась по наклону линий, выражающих линейную зависимость мутности  $\tau$  от концентрации  $c$  полимера при больших (до 1 : 5000, 1 : 10 000) разведениях латекса (сравнение мутности разбавленных латексов производилось для одинаковой концентрации в них полимера). Радиус полимерных частиц вычислялся по уравнению Релея или Дебая (5). Возможность применения метода светорассеяния к исследованию дисперсности синтетических латексов рассматривалась нами ранее (6).

Стирольные и изопреновые латексы получались в стеклянных запаянных ампулах (дилатометрах) при следующих условиях: соотношение фаз 1 : 5; глубина полимеризации  $S$  для стирольных латексов была близка к 100%, для изопреновых 50%; температура полимеризации 45° для стирола и 65° для изопрена; инициатор персульфат калия 0,005  $M$  на водную фазу или 0,5% гидроперекиси фенолдиметилкарбинола на мономер. В качестве эмульгаторов применялись тщательно очищенные Na-соль дибутилбензолсульфоокислоты (ДББСК), Na-соль эйкозилбензолсульфоокислоты (сульфанол), Na-соль дибутил- $\alpha$ -нафталинсульфоокислоты (некаль) и олеат натрия, для которых в нашей лаборатории подробно исследованы мицеллярный вес, сопряженная растворимость и другие свойства (7).

## Экспериментальные данные

1. Влияние концентрации эмульгатора. Результаты определения светорассеяния изопреновых и стирольных латексов приведены на рис. 1 и в табл. 1. Из представленных данных следует, что при уменьшении концентрации эмульгатора размер частиц в латексе увеличивается, причем эта закономерность сохраняется независимо от природы применяемого инициатора.

Возрастание величины латексных частиц при уменьшении концентрации эмульгатора может быть объяснено тем, что с уменьшением концентрации мицелл — центров полимеризации — при постоянном количестве мономера увеличивается доля последнего на мицеллу. Особенно резкое увеличение размера полимерных частиц наступает, когда концентрация эмульгатора становится ниже критической концентрации мицеллообразования (КМК), т. е. когда почти полностью отсутствуют мицеллы, а в связи с этим и коллоидное растворение мономера. Максимальный размер частиц получается при полимеризации без эмульгатора. В этом случае полимеризация протекает в каплях, причем полимеризационный процесс идет очень медленно.

Если принять, что основная доля полимеризационного процесса происходит в мицеллах и концентрация их пропорциональна общей концен-

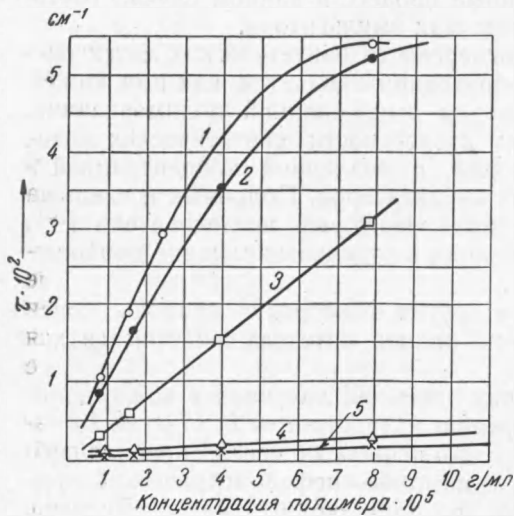


Рис. 1. Влияние концентрации некаля на дисперсность изопреновых латексов (инициатор — персульфат калия). 1 — концентрация эмульгатора 0,0006 М, размер полимерных частиц 63 мк, S = 30%; 2 — 0,00125 М, 58 мк, 58,8%; 3 — 0,005 М, 44 мк, 60,5%; 4 — 0,05 М, 19 мк, 61%; 5 — 0,1 М, 61%

рации эмульгатора  $c$ , то очевидно, что она должна быть следующим образом связана с радиусом латексных частиц  $r$ :

$$c_1 : c_2 = r_2^3 : r_1^3 \text{ или } r_2 = K c_2^{-1/3},$$

где  $K = r_1 c_1^{-1/3}$ .

Величина радиусов полистирольных латексных частиц, найденных экспериментально и вычисленных на основании указанного соотношения, приведены в табл. 2. Значение  $K$  находилось из зна-

Таблица 1

Влияние концентрации и природы эмульгатора на дисперсность синтетических латексов

№	Концентрация эмульгатора в мол.%	Стирол		Изопрен
		персульфат калия	гидроперекись метилфенилкарбинола	персульфат калия
Размер полимерных частиц в мк				

### Эмульгатор некаль

1	0,1	24	24	17
2	0,05	28	26	19
3	0,02	38	—	—
4	0,005	59	47	44
5	0,0025	83	67	47
6	0,00125	91	83	58
7	0,0006	95	—	61

### Эмульгатор ДББСК

1	0,1	24	—	29
2	0,05	34	—	31
3	0,005	50	—	35
4	0,0025	64	—	39
5	0,00125	71	—	47
6	0,0006	100	—	63

### Эмульгатор сульфанол

1	0,1	—	24	20
2	0,05	35	30	28
3	0,005	39	40	30
4	0,0025	49	58	33
5	0,00125	68	71	35
6	0,0006	82	84	40

чения  $r$ , найденного для концентрации эмульгатора, равной 0,005 М.

Резкие расхождения между вычисленными и экспериментально найденными значениями радиусов имеют место для концентрации эмульгатора ниже критических, т. е. когда в водной фазе эмульгатор находится в состоянии молекул, а не мицелл.

2. Влияние природы эмульгатора. Влияние природы эмульгатора закономерно проявляется в отношении дисперсности образующихся латексов. При этом необходимо различать три случая.

а) Концентрация эмульгатора выше критической. В этом случае дисперсность латекса определяется дисперсностью (мицеллярным весом) эмульгатора. Для исследованных эмульгаторов найдены (7) следующие мицеллярные веса: некаль 33300, ДББСК 91000, сульфанол 161000. Дисперсность латексов показана на рис. 2.

б) Область критических концентраций. Высокодисперсные латексы образуются с теми эмульгаторами, критическая концентрация которых ниже (сульфанол на рис. 2).

в) Концентрация эмульгаторов ниже критических. Эта область нами исследуется.

Во всех случаях необходимо, очевидно, иметь в виду концентрацию эмульгатора в водной фазе эмульсии после образования адсорбционных слоев на границе раздела фаз.

Таблица 2

Вычисленные и экспериментально найденные радиусы латексных частиц в м/μ

Концентрация эмульгатора мол/л	Некаль		Олеат натрия	
	$r_{\text{эксп}}$	$r_{\text{выч}}$	$r_{\text{эксп}}$	$r_{\text{выч}}$
0,1	24	22	23	15
0,05	28	26	25	19
0,02	38	37	—	—
0,005	59	59	41	41
0,0025	83	72	49	52
0,00125	91	93	68	65

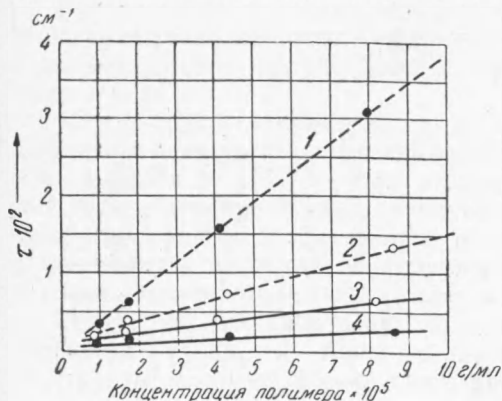


Рис. 2. Влияние природы эмульгатора на дисперсность изопреновых латексов (инициатор — персульфат калия,  $S = 58 - 62\%$ ). 1 — некаль, размер полимерных частиц 44 мμ; 2 — сульфанол, 35 мμ; 3 — сульфанол, 28 мμ; 4 — некаль, 19 мμ; 3, 4 — концентрация эмульгатора 0,05 М, 1, 2 — 0,005 М

Львовский государственный университет  
им. Ив. Франко

Поступило  
21 VII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Юрженко, С. Минц, ДАН, 65, № 4, 339 (1947). <sup>2</sup> Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, ДАН, 72, 543 (1950). <sup>3</sup> W. Harkins, J. Polym. Sci., 2, 217 (1950). <sup>4</sup> E. Hauser, E. Perry, J. Phys. and Coll. Chem., 7, 1175 (1948). <sup>5</sup> P. Debye, *ibid.*, 51, № 1, 18 (1947). <sup>6</sup> А. Юрженко, В. Гусяков, Колл. журн., 14, № 2, 141 (1952). <sup>7</sup> А. И. Юрженко, Р. В. Кучер, там же, 13, 226 (1951); ДАН, 85, № 6 (1952).