

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. ШЕЙНКЕР и член-корреспондент АН СССР С. С. МЕДВЕДЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭМУЛЬГАТОРА И ЭМУЛЬСИЯХ**

Ранее было установлено (1), что полимеризация в водных растворах эмульгаторов в зависимости от растворимости мономера и инициатора осуществляется в воде или в мицеллах эмульгатора. Вопрос о топочимических особенностях полимеризации в эмульсиях в настоящее время окончательно не выяснен. В ряде работ (2, 3) были развиты представления о том, что при эмульсионной полимеризации процесс протекает в мицеллах эмульгатора и по мере превращения мицелл с растворенным в них мономером в полимерно-мономерные частицы — в объеме этих частиц.

С целью дальнейшего выяснения механизма эмульсионной полимеризации в нашей работе исследована кинетика полимеризации изопрена в воде, в растворах эмульгатора — бромистого N-цетилпиридиния (ЦПБ) и в эмульсиях под влиянием водорастворимого инициатора — перекиси водорода. Для кинетических измерений в растворах эмульгатора, не насыщенных изопреном, и в эмульсиях применен дилатометрический метод. Опыты в растворах эмульгатора, насыщенных мономером, проведены при непрерывном насыщении раствора эмульгатора и инициатора изопреном через газовую фазу. Все опыты выполнены при 50° в отсутствие кислорода.

Полимеризация изопрена не имеет места, если реакция проводится в водном растворе инициатора без эмульгатора. При добавлении к такой системе эмульгатора полимеризация может протекать со значительной скоростью, причем скорость реакции существенно зависит от концентрации эмульгатора и от мицеллярной концентрации мономера. Так, в случае полимеризации в растворах ЦПБ (при концентрациях 11,1 ÷ 71,3 г/л), насыщенных изопреном, т. е. при постоянной мицеллярной концентрации изопрена, скорость реакции пропорциональна концентрации эмульгатора. При увеличении мицеллярной концентрации изопрена скорость полимеризации возрастает (см. рис. 1). Увеличение концентрации эмульгатора в растворе от 9,87 до 64,3 г/л при одинаковом общем количестве изопрена (что соответствует уменьшению мицеллярной концентрации изопрена от 0,338 до 0,0635 г/г) снижает скорость полимеризации от 2,38 до 1,22 г/л · час.

Из полученных зависимостей следует, что при полимеризации в растворах эмульгатора в зоне коллоидного растворения мономера мицеллы

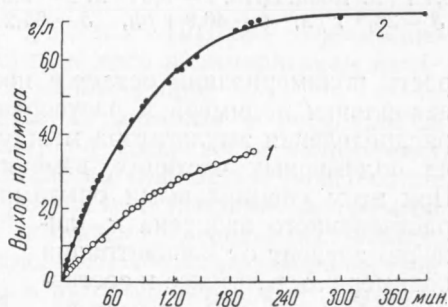


Рис. 1. Кинетика полимеризации изопрена в растворах ЦПБ, не насыщенных мономером. Конц. ЦПБ 28,9 г/л. Конц. H_2O_2 4,6 г/л. Конц. C_5H_8 : 1—0,129 г/г ЦПБ, 2—0,289 г/г ЦПБ

эмульгатора являются местом протекания элементарных реакций полимеризации.

В случае полимеризации в эмульсиях скорость реакции в начальный период при изменении концентрации эмульгатора от 9,85 до 63,4 г/л пропорциональна его концентрации в водной фазе. Это указывает на то, что и здесь на ранних стадиях реакция протекает, главным образом, в мицеллах эмульгатора. Капли эмульсии мономера в случае применения

растворимых в воде инициаторов не могут служить местом реакции вследствие весьма малой концентрации перекиси в них. По мере течения реакции мицеллы эмульгатора с растворенным в них мономером превращаются в полимерные частицы, окруженные адсорбционным слоем эмульгатора.

Опыты, проведенные в растворах эмульгатора, непрерывно насыщаемых мономером (см. рис. 2), показывают, что после непродолжительного не-

Рис. 2. Кинетика полимеризации в растворах ЦПБ, насыщенных изопреном. Конц. H_2O_2 6,7 г/л. Конц. ЦПБ: 1—0,0 г/л, 2—9,9 г/л, 3—28,9 г/л, 4—46,9 г/л, 5—64,2 г/л

стационарного периода скорость полимеризации остается постоянной во времени и не зависит от накопления полимера и растворенного мономера в латексе, а также от распределения эмульгатора между мицеллами и адсорбционными слоями на полимерных частицах, изменяющегося в процессе полимеризации. При этом специальными опытами было установлено, что количество растворенного изопрена x_p линейно зависит от концентрации полимера x_n в латексе и составляет примерно 55% от веса полимера:

$$x_p = x_{кр} + \alpha x_n,$$

где $x_{кр}$ — величина коллоидной растворимости изопрена при данной концентрации эмульгатора в латексе; α — величина, характеризующая растворимость изопрена в полимере, равная 0,543. Полимеризация в эмульсиях также характеризуется постоянством скорости во времени примерно до 50% превращения (см. рис. 3).

Представление о том, что после превращения мицелл эмульгатора с растворенным в них мономером в полимерные частицы реакция протекает в объеме полимерных частиц (^{2, 3}), не согласуется с фактом постоянной скорости реакции, наблюдаемой на опыте. Действительно, если бы полимеризация протекала в объеме полимерных частиц, то увеличение размера частиц за счет накопления полимера и набухания полимера в мономере должно было бы неизбежно приводить к возрастанию скорости реакции во времени. Кроме того, увеличение количества растворенного мономера в полимерных частицах (в опытах, представленных на рис. 2) также должно увеличивать скорость.

Были рассмотрены различные возможные механизмы процесса полимеризации, которые отличались местом осуществления элементарных

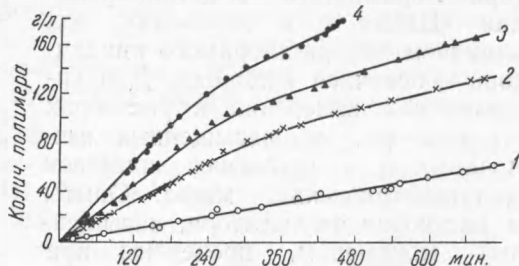


Рис. 3. Полимеризация изопрена в эмульсиях. Конц. H_2O_2 6,7 г/л. Соотношение фаз углеводород: вода 1:3,7. Конц. ЦПБ: 1—9,85 г/л, 2—28,6 г/л, 3—46,3 г/л, 4—63,4 г/л

актов процесса. Полученные из этого рассмотрения зависимости для скорости полимеризации, выведенные на основе предположения, что реакция протекает в объеме мономерно-полимерных частиц, как и следовало ожидать, противоречат опытным данным. Постоянство скорости во времени может иметь место лишь в том случае, если предположить, что все элементарные реакции полимеризации (инициирование, рост и обрыв цепей) протекают на поверхности полимерных частиц, причем последняя остается постоянной в течение реакции.

Анализ электронно-микроскопических снимков, полученных в настоящей работе для латексов с различной глубиной полимеризации, показывает, что в процессе полимеризации происходит слияние полимерных частиц. Это подтверждается также данными других авторов (4) и объясняется тем, что данное количество эмульгатора покрывает адсорбционным слоем, предохраняющим частицы от слия-

ния, лишь поверхность определенного размера. Поэтому увеличение суммарной поверхности полимерных частиц в ходе полимеризации выше некоторой величины должно приводить к коалесценции.

Таким образом, постоянное количество эмульгатора в реакционной системе обуславливает постоянство суммарной поверхности полимерных частиц в процессе полимеризации. Постоянство суммарной поверхности частиц, а также постоянство скорости реакции во времени для опытов в насыщенных растворах и эмульсиях позволяют сделать заключение, что полимеризация происходит в адсорбционном слое эмульгатора на этой поверхности. Протекание полимеризации в адсорбционном слое эмульгатора обусловлено тем, что в этом слое находятся одновременно в наибольшей концентрации мономер и инициатор.

Эти представления подтверждаются также и наблюдаемой на опыте зависимостью скорости полимеризации от концентрации перекиси в водном растворе, которая может быть описана уравнением вида

$$w^2 = \frac{\beta k'' C_{H_2O_2}}{k''' + k'' C_{H_2O_2}}, \quad (1)$$

где $C_{H_2O_2}$ — концентрация инициатора в водном растворе.

Это уравнение, аналогичное уравнению изотермы адсорбции, свидетельствует о распределении инициатора между водным раствором и поверхностными слоями мицелл и полимерных частиц.

Предельная величина скорости полимеризации, которая устанавливается, начиная с некоторой концентрации перекиси водорода в водном растворе, соответствует насыщению поверхностных слоев инициатором.

Таким образом, процесс полимеризации на любых стадиях протекает в слое эмульгатора: сначала в мыльных мицеллах, а затем, по мере роста полимерных частиц, в адсорбционном слое на поверхности частиц. Доля процесса, протекающего в адсорбционных слоях эмульгатора на поверхности капель эмульсии, весьма мала. По мере роста полимерных частиц адсорбционный слой эмульгатора перемещается в направлении водной фазы, оставаясь все время на поверхности частиц. В мономере, растворенном в полимерных частицах, процесс полимеризации не идет вследствие исключительно низкой концентрации инициатора в полимерных частицах.

Таблица 1

Значения k в $л^{1/2} г^{-1/2} час^{-1}$

Конц. ЦПБ, г/л	В ненасыщ. р-рах	В насыщ. р-рах	В эмуль- сиях
9,9	1,77	2,07	4,62
28,9	1,74	2,18	4,25
47,0	2,13	2,19	4,40
64,3	1,82	2,18	4,42
Средн. ...	1,87	2,15	4,42

На основе этих представлений выведено уравнение для скорости реакции полимеризации в водных растворах эмульгатора и в эмульсиях, согласующееся с экспериментальными данными:

$$w = \frac{1,41 k_1^{1/2} k_p \sqrt{\frac{\gamma k'' C_{H_2O_2}}{k''' + k'' C_{H_2O_2}}} a^{3/2}}{k_{o5}^{1/2} v_m^{1/2}}, \quad (2)$$

где w — общая скорость реакции; k_1 — константа скорости реакции перекиси водорода с мономером; k_p, k_{o5} — константы скоростей роста и обрыва, соответственно; γ — концентрация перекиси водорода в поверхностных слоях эмульгатора при насыщении; k'', k''' — постоянные, характеризующие вероятность попадания молекул перекиси водорода из водного раствора в поверхностные слои мицелл и полимерных частиц и, соответственно, обратного процесса; их значения могут быть определены из уравнения (1); $C_{H_2O_2}$ — концентрация перекиси водорода в водном растворе; a — количество растворенного в эмульгаторе мономера, v_m — объем эмульгатора с растворенным в нем мономером.

При равных концентрациях перекиси водорода в водном растворе величина

$$\frac{1,41 k_1^{1/2} k_p \sqrt{\frac{\gamma k'' C_{H_2O_2}}{k''' + k'' C_{H_2O_2}}}}{k_{o5}^{1/2}} = k = \text{const.}$$

Константы k , рассчитанные по уравнению (2) из опытов, проведенных в различных условиях, сохраняют удовлетворительное постоянство (см. табл. 1).

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
20 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, ЖФХ, **22**, 1027 (1948); П. М. Хомиковский, ДАН, **60**, 615 (1948); П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Докл. к 6-й конф. по высокомолекул. соед., Изд. АН СССР, 1949, стр. 45; Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, ДАН, **72**, 543 (1950); Колл. журн., **13**, 217 (1951); З. Н. Маркина, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, ДАН, **75**, 243 (1950). ² А. И. Юрженко, Тр. 3-й конф. по высокомолекул. соед., Изд. АН СССР, 1945, стр. 54; ЖОХ, **16**, 1171 (1946); А. Юрженко, М. Колечкова, ДАН, **47**, 354 (1945). ³ W. D. Harkins, J. Chem. Phys., **14**, 47 (1946); J. Am. Chem. Soc., **69**, 1428 (1947); J. Pol. Sci., **5**, 217 (1950); W. D. Harkins, R. S. Stearns, J. Chem. Phys., **14**, 214, 216 (1946). ⁴ H. B. Klevens, J. Coll. Sci., **2**, 365 (1947); C. E. Rhines, J. McGavack, Rubb. Age, **63**, 599 (1948).