

С. С. ИВАНЧЕВ, А. И. АНДОР, Н. И. СОЛОМКО

ДИСПЕРСНОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ КАК ФАКТОР, ВЛИЯЮЩИЙ НА СКОРОСТЬ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 II 1971)

В литературных данных (¹⁻⁴) по эмульсионной полимеризации отчетливо проявляются две концепции в объяснении причин особенностей протекания полимеризации в эмульсионных условиях. Одна из них, менее обоснованная, сводится к тому, что самое существенное в этих процессах — превращение мономера в дисперсное состояние (иногда оговаривается критический размер частиц), что уже достаточно для появления особенностей в протекании полимеризации; способ достижения дисперсности при этом считается второстепенным.

Вторая точка зрения объясняет особенности эмульсионной полимеризации наличием поверхностноактивных веществ (п. а. в.), адсорбирующихся на границе раздела фаз. Дисперсность системы при этом считается не первопричиной, а следствием. Наличие п. а. в. определяет условия протекания элементарных реакций и соответственно всей полимеризации в целом.

Роль п. а. в. в эмульсионной полимеризации широко изучалась, а в некоторых случаях была экспериментально доказана возможность прямого участия п. а. в. в иницировании полимеризации (⁵⁻⁷). Концепция же об эффекте чистого диспергирования подвергалась экспериментальной проверке в значительно меньшей степени. До настоящего времени мы фактически не располагали данными, позволяющими хотя бы полуколичественно определить роль дисперсности системы в определении кинетических особенностей эмульсионной полимеризации в целом, а тем более отдельных элементарных реакций полимеризации.

Нам представляется, что обе точки зрения справедливы и подтверждаются в большей или меньшей степени в зависимости от условий полимеризации. Очень важно поэтому сопоставить вклад каждой из них, что невозможно сделать без четкого решения вопроса о влиянии дисперсности системы на кинетику протекания элементарных реакций в таких системах. Это представляет большой интерес для поисков условий стереорегулирования при полимеризации (^{1,8}).

В данной работе нами рассмотрено влияние дисперсности эмульсий на скорость иницирования радикальной полимеризации. Рассмотрение реакций иницирования в этом аспекте связано с тем, что в радикальных процессах она самая энергоемкая из всех элементарных реакций, в большинстве случаев определяет общую скорость процесса в целом и к тому же наиболее доступна для экспериментального изучения. Естественно, что основное условие успеха состоит в исключении влияния п. а. в. на кинетику процесса полимеризации.

Нами поэтому изучалась кинетика полимеризации стирола в эмульсии в дилатометрах одинаковой формы с магнитной мешалкой без эмульгаторов или при стабилизации эмульсии п. а. в., индифферентность которых к процессу полимеризации доказана (⁹). Дисперсность эмульсии регулировалась скоростью перемешивания, изменением соотношения фаз мономер — вода или введенным различным количеством диспергатора — частично нейтрализованной полиметакриловой кислоты (¹⁰). Полимеризация иницировалась перекисными соединениями различного строения — перекисью бен-

зоила (ПБ), дибутурила (ПДБ) и гидроперекисью кумола (ГПК) при температуре $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Зависимость скорости полимеризации и рассчитанной на ее основе скорости инициирования полимеризации от перемешивания, а соответ-

Таблица 1

Влияние объемного соотношения фаз v_2/v_1 на скорость полимеризации V и скорость инициирования полимеризации V_i в эмульсии (без эмульгатора). \ddagger Температура полимеризации 60° , концентрация инициатора 0,05 мол. на 1 л мономера, скорость перемешивания 520 об/мин.

v_2/v_1	$V \cdot 10^4$, мол/л-сек	$V_i \cdot 10^7$, мол/л-сек
Инициатор ПБ		
1:2	0,98	3,6
1:3	1,14	4,6
1:4	1,32	6,2
1:6	1,28	5,8
1:8	1,30	6,0
Инициатор ПДБ		
1:2	1,65	9,6
1:4	1,93	13,1
1:4,5	2,02	14,4
1:6	2,02	14,4
Инициатор ГПК		
1:2	0,45	0,72
1:4	0,49	0,85
1:9	0,52	0,96

венно, и величины поверхности раздела фаз, представлены на рис. 1. Мы видим, что практически во всех случаях для разных инициаторов мы наблюдаем увеличение скорости инициирования полимеризации при увеличении скорости перемешивания. Если теперь учесть, что удельная поверхность фазового контакта A ($\text{м}^2/\text{м}^3$) связана с числом оборотов мешалки n почти пропорциональной зависимостью (11) $A = Kn^{1,11}$, то становится ясной симпатность изменения скорости инициирования и дисперсности A .

При постоянной скорости перемешивания мерой удельной поверхности фазового контакта может быть соотношение фаз (кратность водной фазы по отношению к мономеру) (10). Данные экспериментального изучения влияния соотношения фаз на некоторые кинетические характеристики процесса представлены в табл. 1.

Результаты табл. 1 подтверждают наличие пропорциональности скорости полимеризующейся эмульсии. Достижение предела, наблюдающегося при соотношении фаз 1:4 и выше, можно объяснить уменьшением эффективности диспергирования при увеличении v_1/v_2 , связанное как с формой дилатометра, так и другими

гидродинамическими факторами.

Очень гибким способом управления дисперсностью системы является применение диспергаторов. Поэтому была рассмотрена кинетика полиме-

Таблица 2

Влияние концентрации полиметакриловой кислоты на дисперсность эмульсии и кинетические параметры полимеризации стирола. Температура полимеризации 60° , соотношение фаз 1:4, скорость перемешивания 240 об/мин, инициатор ПБ 0,05 мол. на 1 л мономера

Конц. диспергатора, г/дл	$V \cdot 10^4$, мол/л-сек	$V_i \cdot 10^7$, мол/л-сек	S_0 , см^2	d_s , см
—	1,03	3,7	—	—
0,12	1,07	3,8	—	—
0,25	1,15	4,7	40	0,127
0,50	1,26	5,6	60	0,085
0,75	1,36	6,5	100	0,050
1,0	1,44	6,8	120	0,042
1,5	—	—	150	0,034
2,0	1,53	8,3	180	0,028

ризации стирола в эмульсии, стабилизированной различными концентрациями диспергатора. Полученные данные приведены в табл. 2.

Увеличение скорости полимеризации и скорости инициирования полимеризации налицо. Прямое сопоставление изменения величины

защищенной поверхности полимеризующейся эмульсии S_0 , определенной по методике (12), с изменением скорости полимеризации и скорости иницирования полимеризации представлено на рис. 2. Наблюдается полная аналогия в изменении этих параметров.

Следует отметить, что при одинаковой дисперсности полимеризующейся эмульсии без диспергатора (при высоких скоростях перемешивания

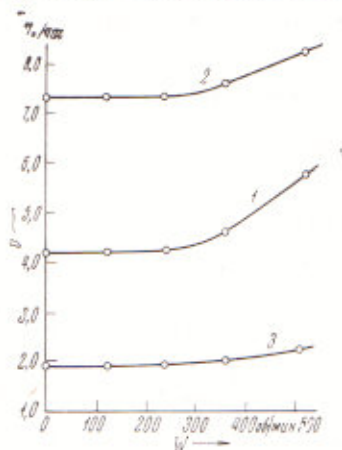


Рис. 1

Рис. 1. Влияние скорости перемешивания на скорость полимеризации стирола в эмульсии. Соотношение фаз 1 : 4, температура 60°. 1 — ПБ, 2 — ПДБ, 3 — ГПК. Концентрация инициатора 0,05 мол. на 1 л мономера

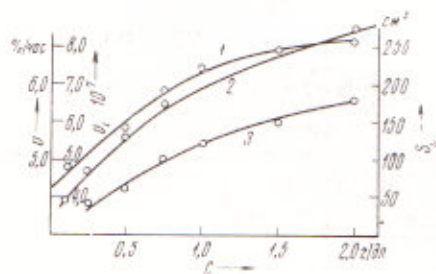


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации V (1), скорости иницирования полимеризации V_i (2) и защищенной поверхности эмульсии S_0 (3) от концентрации диспергатора. Соотношение фаз 1 : 4, инициатор ПБ 0,05 мол/л

520 об/мин) и в присутствии диспергатора (0,75 г/дл) скорости иницирования полимеризации оказались близкими.

Таким образом, мы видим, что при увеличении поверхности раздела фаз, независимо от того, достигается это увеличение чисто механическим диспергированием, соотношением фаз или введением индифферентного диспергатора, во всех случаях наблюдается увеличение скорости полимеризации и скорости иницирования полимеризации, причем при одинаковой дисперсности наблюдаем одинаковые скорости процесса. Интересно отметить, что аналогичный эффект был показан одним из нас недавно при изучении автоокисления кумола в водных эмульсиях (13).

Таблица 3

Зависимость константы скорости термического разложения K_p и скорости иницирования V_i ПБ и ПДБ в водных эмульсиях этилбензола от скорости перемешивания V_n . Соотношение фаз 1 : 4, температура 80°

Об/мин	$K_p \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$V_i \cdot 10^7$	$V_n \cdot \text{об/мин}$	$K_p \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$V_i \cdot 10^7$
Инициатор ПБ			Инициатор ПДБ		
—	1,36	—	—	3,3	—
240	1,35	3,7	240	3,3	10,2
520	1,59	6,2	520	4,1	13,1

Полученные экспериментальные данные позволяют предполагать изменение скорости термического разложения применяемых инициаторов при увеличении дисперсности эмульсий. Результаты экспериментальной проверки, приведенные в табл. 3, это подтвердили.

Однако объяснить изменение скорости иницирования полимеризации изменением константы скорости разложения довольно затруднительно. Следует еще допустить увеличение эффективности иницирования на границе раздела фаз, как это имело место в процессах эмульсионного окисления⁽¹³⁾.

Научно-производственное объединение «Пластполимер»
Ленинград
Одесский государственный университет
им. И. Мечникова

Поступило
19 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Симпозиум по эмульсионной полимеризации, Тез. докл. Изд. АН СССР, 1969, стр. 3. Высокомолек. соед., А12, 252 (1970). ² П. М. Хомиковский, Усп. хим., 27, 1025 (1958); 28, 547 (1959). ³ С. С. Медведев, В кн. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 5. ⁴ F. Bowne, J. Kolthoff et al., Emulsion Polymerisation, N. Y.—London, 1955. ⁵ А. И. Юрженко, Н. Я. Иванова, В. Д. Енальев, ДАН, 123, 324 (1958). ⁶ С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1968, 1973 (1965); 8, 532 (1966). ⁷ А. И. Юрженко, В. А. Вильшанский, ДАН, 148, 1154 (1963). ⁸ С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, ДАН, 166, 381 (1966). ⁹ P. Gerspacher, Diss. Dokt. E. T. H. Zürich, 1963. ¹⁰ А. И. Юрженко, И. А. Андор, Колл. журн., 32, 130 (1970). ¹¹ В. В. Кафаров, Б. М. Бабанов, ЖПХ, 32, 789 (1959). ¹² А. И. Юрженко, И. А. Андор, Н. Н. Заяц, Колл. журн., 30, 455 (1968). ¹³ Н. И. Соломко, В. Ф. Цепалов и др., Кинетика и катализ, 10, 735 (1969).