

дукты взаимодействия ДГФ с диметилолкарбораном и ДЭФК с дианом не содержат свободных эпоксигрупп, тогда как в растворимых сополимерах ДЭФК с диметилолкарбораном остается 10—20% эпоксигрупп от исходного количества (в зависимости от условий проведения реакции).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lorcovsky, J. prakt. Chem., 27, 6, 1965.
2. K. Schlägl, H. Egger, Monatsch. Chem., 94, 376, 1963.
3. H. Watanabe, J. Motoyama, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 784, 1966.
4. М. Д. Галкина, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б15, 164, 1973.
5. А. А. Благонравова, А. И. Непомнящий, Лаковые эпоксидные смолы. «Химия», 1970.
6. K. Yamakawa, H. Ochi, K. Arakawa, Chem. Pharmac. Bull. Japan, 11, 905, 1063.
7. F. W. Knobloch, W. H. Rauscher, J. Polymer Sci., 54, 651, 1961.
8. S. P. Panada, D. S. Sadafule, J. Polymer Sci., 13, A-1, 259, 1975.

УДК 541(64+127+18)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА КИНЕТИКУ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. В. Зуйков, А. И. Василенко, В. И. Елисеева

Принято считать, что скорость эмульсионной полимеризации стирола и других неполярных мономеров подчиняется уравнению Смита — Юэрта и зависит от концентрации эмульгатора c_e в степени 0,6 и концентрации инициатора c_i в степени 0,4 [1]. Близкий результат — пропорциональность скорости полимеризации $(c_e)^{0,6} \cdot (c_i)^{0,4}$ следует из теории Медведева [2]. Удовлетворительное экспериментальное подтверждение указанных соотношений найдено в работах [3—7], однако имеются литературные данные, свидетельствующие, что для большого числа мономеров порядок реакции по эмульгатору значительно ниже предсказываемого теорией [8—11]. В работах [10, 11] высказано предположение, что причиной наблюдаемых отличий является растворимость мономеров в воде.

Ранее нами было показано, что порядок реакции по эмульгатору при использовании одного и того же мономера (этилакрилата) зависит от типа эмульгатора и изменяется в пределах 0,2—0,4 [12, 13]. Было сделано заключение, что зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора связана с энергией адсорбции последнего. Очевидно, энергия адсорбции зависит не только от химической структуры ПАВ, но и от свойств межфазной поверхности, которые определяются на границе с водой природой мономера. Изменение молекулярных взаимодействий на границе раздела фаз при замене одного мономера другим должно приводить к изменению энергии адсорбции эмульгатора и отражаться на зависимости скорости от его концентрации.

Цель настоящей работы — установление связи между кинетикой эмульсионной полимеризации и свойствами межфазной поверхности мономер / вода.

Использовали гомологический ряд алкилакрилатов и метилметакрилат как один из наиболее изученных полярных мономеров. Применили технические продукты, очищенные по общепринятой методике. Использовали фракции, характеристики которых приведены в табл. 1.

В качестве эмульгатора применяли додецилсульфат натрия (ДДСН) высокой степени чистоты фирмы «Serva» (ФРГ). Удельная электропроводность 1%-ного водного раствора эмульгатора при $20^\circ - 1,84 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Инициатором служил персульфат

Таблица 1

Характеристики мономеров

Мономер	Т. кип., °С/тор	d_4^{20} , г/см ³	n_D^{20}
Метилакрилат (МА)	28,0/100	0,9535	1,4040
Этилакрилат (ЭА)	55,5/100	0,9234	1,4068
n-Бутилакрилат (БА)	63,4/40	0,8998	1,4190
n-Гексилакрилат (ГА)	40,0/1,1	0,8882	1,4285
Метилметакрилат (ММА)	44,5/100	0,9360	1,4130

аммония (ПСА); продукт марки ч.д.а. дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды; дисперсионная среда — вода-бидистиллят.

Скорость полимеризации определяли дилатометрически. Заполнение дилатометров проводили в бескислородных условиях. Концентрация инициатора во всех опытах была постоянной (0,1% к весу мономера), соотношение фаз мономер : вода = 1 : 4 (по весу), температура $60 \pm 0,1^\circ$. Эмульсию создавали и поддерживали непрерывным вращением магнитной мешалки. Скорость полимеризации определяли по тангенсам

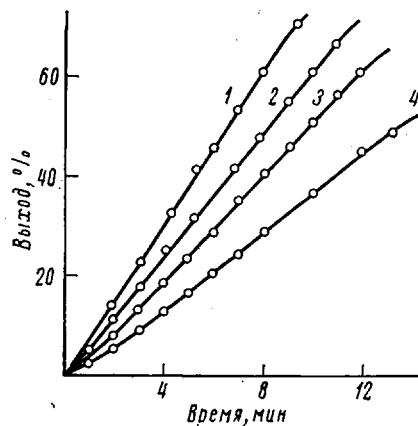


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени; [ДДСН] = 5 (1), 3,5 (2), 2 (3) и 1% (4); мономер — БА

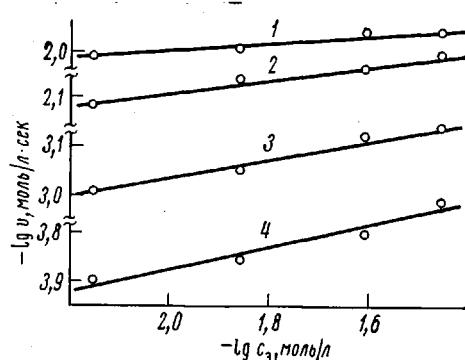


Рис. 2. Логарифмические зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгатора для МА (1), ЭА (2), БА (3) и ГА (4)

углов наклона прямых выход полимера — время на стационарном участке процесса. Полярность мономеров оценивали по вычисленному из рефрактометрических данных значению межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ на границе с водной фазой [14].

На рис. 1 представлены типичные зависимости выхода полимера (ПБА) от времени для различных концентраций эмульгатора. Аналогичные кинетические кривые были получены для всех использованных в настоящей работе мономеров. Логарифмические зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгатора для гомологического ряда алкилакрилатов приведены на рис. 2. Порядки реакции, рассчитанные по наклону кривых 1—4, позволяют представить скорость полимеризации как функцию концентрации эмульгатора в виде соотношения

$$v = K (c_e)^n,$$

в котором показатель степени существенно зависит от типа мономера (табл. 2).

Если сопоставить полученные значения n с полярностью мономера, за меру которой примем значение поверхностного натяжения на границе мономер — вода, то, как видно из рис. 3 (прямая 1), зависимость $\sigma_{1,2} — n$ выражается прямой линией.

Таблица 2

Изменение порядка реакции по эмульгатору n , межфазного натяжения на границе мономер — вода $\sigma_{1,2}$ и молекулярной площади эмульгатора A_s в насыщенном адсорбционном слое в зависимости от типа мономера

Мономер	n	$\sigma_{1,2}, \text{эр}/\text{см}^2$	$A_s, \text{нм}^2$
МА	0,13	13,0	1,75
ЭА	0,25	24,5	0,86
БА	0,33	28,5	0,62
ГА	0,46	36,0	0,53

Ранее для исследованного ряда мономеров нами было показано, что с увеличением их гидрофобности (уменьшением полярности поверхности) энергия адсорбции эмульгатора возрастает [15]. Характеристикой последней может служить величина площади, занимаемой молекулой эмульгатора в насыщенном адсорбционном слое на поверхности латексных частиц. Значение A_s изменяется обратно пропорционально полярности межфаз-

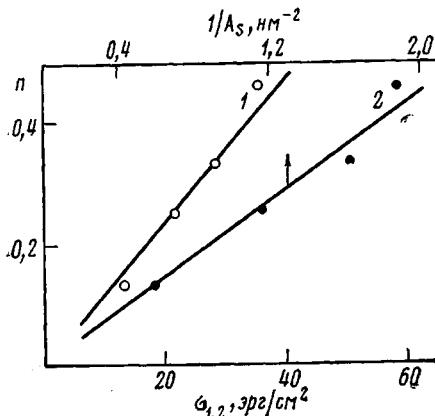


Рис. 3. Зависимость между порядком реакции по эмульгатору и межфазным натяжением на границе раздела мономер — вода (1) и величиной, обратной A_s (2)

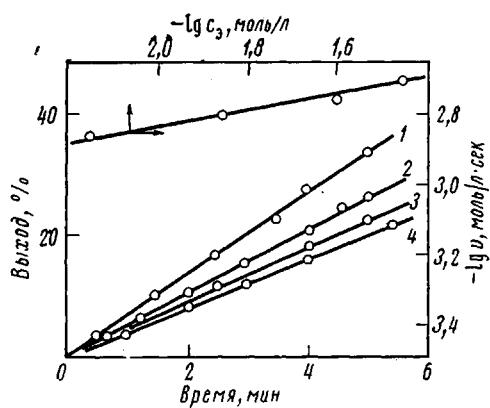


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от времени и $\lg \nu$ от $\lg c_0$; [ДДСН] = 5 (1), 3,5 (2), 2 (3) и 1% (4); мономер — ММА

ной границы (табл. 2). Сопоставление величины, обратной A_s , со значениями n , полученными в настоящей работе, показывает, что между обеими величинами существует линейная зависимость (рис. 3, кривая 2).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что показатель степени в уравнении, связывающем скорость полимеризации с концентрацией эмульгатора, является функцией энергии адсорбции эмульгатора на данной поверхности раздела и может быть выражен через величину A_s в виде соотношения $n = K_1 / A_s$.

В ряде работ сделано заключение, что зависимость скорости полимеризации MMA от концентрации эмульгатора та же, что и для стирола [16, 17]. Известно, однако, что MMA является типичным представителем полярных мономеров. Его растворимость в воде (1,5 % при 20°) лишь немногим меньше растворимости ЭА (1,9 %). Значения межфазного натяжения также близки (23,0 и 21,5 $\text{эр}/\text{см}^2$ соответственно), поэтому следовало ожидать значительно более слабой зависимости скорости полимеризации данного мономера от c_0 , чем для стирола. В связи с этим несомненный интерес представляло экспериментальное определение n для MMA в присутствии использованного в настоящей работе эмульгатора.

На рис. 4 представлены зависимости выхода полимера от времени и скорости полимеризации от концентрации ДДСН для этого случая. Порядок реакции по эмульгатору оказался равным 0,29, что хорошо согласуется с данными, приведенными в табл. 2 и на рис. 3. Одной из причин расхождения полученной величины n с литературными данными [16, 17] может быть различие в энергии адсорбции эмульгаторов, использованных в этих работах, с энергией адсорбции ДДСН. Интересно отметить, что в работе [18], в которой применялся ДДСН, n для ММА найдено 0,4.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что порядок реакции по эмульгатору в эмульсионной полимеризации является переменной величиной и определяется энергией адсорбции эмульгатора на данной межфазной поверхности. Уменьшение энергии адсорбции сопровождается соответствующим увеличением значения площади, занимаемой молекулой эмульгатора в насыщенном адсорбционном слое на поверхности латексных частиц, что позволяет представить зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора в виде уравнения $v = K (c_a)^{K_1 A_s}$, в котором показатель степени приобретает конкретный физический смысл.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.
2. С. С. Медведев, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 5.
3. E. Bartholome, H. Gerrens, R. Herbeck, H. M. Weitz, Z. Elektrochem., 60, 334, 1956.
4. H. Gerrens, Z. Elektrochem., 60, 400, 1956.
5. B. M. E. Van der Hoff, J. Phys. Chem., 60, 1250, 1956.
6. B. M. E. Van der Hoff, Advances Chem. Ser., 34, 6, 1962.
7. Z. Manyssek, A. Resebek, J. Polymer Sci., 56, 47, 1962.
8. H. Cherdron, R. Schulz, W. Kern, Markomolek. Chem., 32, 197, 1959.
9. R. Patsiga, M. Litt, V. Stannett, J. Phys. Chem., 64, 801, 1960.
10. S. Okamura, T. Motoyama, J. Polymer Sci., 58, 221, 1962.
11. S. Takeshi, T. Masaaki, M. Suco, J. Appl. Polymer Sci., 18, 2249, 1974.
12. V. I. Yeliseyeva, A. V. Zuikov, Polymer Preprints, 16, 143, 1975.
13. В. И. Елисеева, А. В. Зуйков, А. Мамадалиев, Высокомолек. соед., A18, 1141, 1976.
14. D. J. Donahue, L. E. Bartel, J. Phys. Chem., 56, 480, 1952.
15. А. В. Зуйков, А. И. Васilenко, Коллоидн. ж., 37, 640, 1975.
16. Т. Кришан, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 5, 535, 1963.
17. G. W. Breitenbach, K. Kuchner, H. Fritze, H. Tarnowitcki, Brit. Polymer J., 2, 13, 1970.
18. J. G. Brodnyan, J. A. Cala, Th. Konen, E. Keley, J. Colloid Sci., 18, 73, 1963.

УДК 541.64:539.2

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

B. A. Закревский, B. A. Пахотин, B. A. Фомин

Согласно существующим представлениям, зарядка полимерных пленок в коронном разряде происходит за счет оседания ионов [1] или электронов [2] из газового промежутка между поверхностью пленки и коронирующим электродом с последующей инжекцией их в полимер и закреплением на ловушках разной глубины. В процессе хранения или эксплуатации электретов заряд их уменьшается.