



UNDERSØKELSE OVER
"KONKURRERENDE
VEKST" VED SEED-POLYMERISASJON
AV VINYLKLORID

Hovedoppgaven 1970 utført av

Finn Knut Hansen

Oppgaven er utført høsten
1970 ved Institutt for
industriell kjemi, NTH
under ledelse av
professor J.Ugelstad

Jeg erklærer herved at denne oppgaven
er utført selvstendig og
i samsvar med Norges tekniske
høgskoles eksamensreglement.
Trondheim 20.12.70

Finn Knut Hansen (sign.)

Merknad: Dette er en digitalisert versjon den originale oppgaven fra 1970 som var maskinskrevet på papir, men er ellers en så godt som ordrett kopi. Enkelte trykkfeil kan ha kommet inn under OCR-prosessen. Alle kurver over resultater og beregninger er plottet på nytt fra de originale resultatene. Bilagene er ikke digitalisert, men kopier kan evt. fås fra forfatteren.

Strømmen, 4.5.2018

1 Innholdsfortegnelse

1	Innholdsfortegnelse	3
2	Resyme.....	5
3	Innledning	6
3.1	Tidligere arbeider	6
3.2	Utførelsen av oppgaven	9
3.3	Plan for arbeidet.....	10
4	Teoretisk del.....	11
4.1	Vanlig emulsjonspolymerisasjon.....	11
4.2	Tilfellet med vinylklorid.....	14
4.2.1	Generell teori	14
4.2.2	Generelle hastighetsuttrykk	15
4.2.3	Spesialtilfellet $\bar{n} \ll 1$	16
4.2.4	Forskjellige typer radikaler	18
4.3	Konkurrerende vekst.....	21
4.3.1	Seeding og konkurrerende vekst	21
4.3.2	Matematisk behandling	22
4.3.3	Teoretisk utledning av x	25
4.3.4	Beregning av \bar{n}_a og \bar{n}_b	27
4.3.5	Grensetilfeller for x , behandling for $\bar{n} \ll 1$	30
4.3.6	Forskjellige typer radikaler	32
4.4	Diffusjonsmodellen	34
4.5	Prinsipper for eksperimentell utførelse.....	38
4.5.1	Monodisperse latexer	38
4.5.2	Latexmengder i seedforsøk, nydannelse	39
4.5.3	Midlere diameter, partikkeltall.....	40
5	Apparatur	44
6	Utførelse.....	48
6.1	Fremstilling av seed.....	48
6.1.1	Polymerisasjon	48
6.1.2	Dialyse	49
6.2	Konkurrerende vekst.....	49

6.2.1	Vanlige forsøk.....	49
6.2.2	Forsøk med fettalkoholtilsats	50
6.3	Forsøksbetingelser	51
6.3.1	Kjemikalier	51
6.3.2	Fremstilling av seed	51
6.3.3	Konkurrerende vekst.....	52
6.4	Analysemetoder	54
6.4.1	Total omsetning	54
6.4.2	Partikkelstørrelse ved mikroskopering	55
6.4.3	Såpetitrering	55
6.5	Beregningsmetoder	56
7	Forsøksresultater	58
7.1	Fremstilling av seed.....	58
7.2	Såpetitrering, overflatedekning	61
7.3	Konkurrerende vekst.....	62
8	Feilregning og diskusjon.....	75
8.1	Kinetikkurver.....	75
8.1.1	Feilregning	75
8.1.2	Forløp ved nydannelse	76
8.1.3	Reproduserbarhet, orden	77
8.2	Såpetitrering, overflatedekning	78
8.2.1	Feilregning	78
8.2.2	Dialyse, V-FT	80
8.3	Korrelasjonsmetoder, forsøksbetingelser	81
8.4	Diametermålinger, feil i x.....	82
8.5	Differensielle verdier, teoretiske beregninger	93
9	Konklusjon.....	96
10	Litteraturhenvisninger.....	97

2 Resyme

Det ble i dette arbeidet studert den relative veksten av to partikkelstørrelser ved emulsjonspolymerisasjon av vinylklorid (seedpolymerisasjon). Det ble benyttet partikler med diametere omkring 1000 og 2000 Å. Det totale partikkeltallet ble variert mellom 0,9 og $5,4 \cdot 10^{16}$ partikler pr. L vann, og forholdet mellom antall små og store partikler mellom 1:1 og 13:1. Initiatorkonsentrasjonen ble variert i tre forsøk mellom $6 \cdot 10^{-3}$ og $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol kalium persulfat pr. L vann. Ved forsøkene ble det benyttet natrium laurylsulfat som emulgator i 80% dekning ved start og temperaturen var 50°C.

Forsøkene gav en eksperimentell orden av volumveksten av partiklene mhp. diameteren mellom 2 og 3. Denne økte med økende totalt PVC-innhold i seedlatexen, men var nesten uavhengig av forholdet mellom antall store og små partikler. Variasjonen av initiator-konsentrasjonen gav ingen klar tendens, men en mulig svak økning av ordenen kunne observeres. Usikkerheten i denne ordenen var ganske stor ($\pm 0,2$ i gjennomsnitt), noe som skyldtes usikkerhet i partikkeldiameterne.

En mekanisme med desorpsjon og reabsorpsjon av radikaler ble tilpasset systemet, og dette gav en forklaring på den eksperimentelle orden, mens overensstemmelsen ikke var fullstendig.

3 Innledning

3.1 Tidligere arbeider

Konkurrerende vekst ved emulsjonspolymerisasjon er inntil nå kun studert med styren som monomer. Ewart og Carr (7) studerte veksten under trinn II av en vanlig emulsjonspolymerisasjon ved hjelp av statistiske uttrykk utviklet under forutsetning av et midlere radikalantall i partiklene, \bar{n} lik 0,5 (tilfelle 2 i Smith og Ewarts teori, se forøvrig punkt 4.1.). Ved hjelp av målinger på bilder av latexpartiklene tatt med elektronmikroskop bestemte de diameterfordelingen på partiklene og kunne ved hjelp av spredningen på denne og på volumfordelingen korrelere forsøksresultatene med sine statistiske uttrykk. De fant at fordelingskurvene for diameteren og for volumet brer seg ut under polymerisasjonen, d.v.s. at spredningen øker med tiden (tabell I og II). Spredningen på volumet viste en sterk økning, men den relative spredningen, som av Ewart og Carr betegnes $\Delta d / \bar{d}$ resp. $\Delta d^3 / \bar{d}^3$ (diameter og volum) viste en svakt avtakende tendens (tabell II). De har imidlertid ikke noen god kvantitativ forklaring på sine resultater.

Sample no.	Potassium laurate, g./100 cc. water	Styrene, g./100 cc. water	\bar{d} , cm. $\times 10^4$	\bar{d}^3 , cm. ³ $\times 10^{14}$	No. of particles/cm. ³ water $\times 10^{-11}$
2	0.10	2.64	0.2219	1.109	0.433
3	.10	8.90	.3177	3.305	0.490
4	.15	1.1	.1117	0.1430	1.40
5	.15	8.8	.1743	0.5515	2.90
6	.15	29.6	.2756	2.135	2.52
7	.21	3.3	.0998	0.1073	5.59
8	.21	26.4	.1754	0.5747	8.03
9	.21	63	.2394	1.429	8.01

Tabell I. Forsøksbetingelser og resultater fra Ewart og Carr (7).

Sample no.	Δd , cm. $\times 10^4$	Δd^3 , cm. ³ $\times 10^{14}$	$\Delta d / \bar{d}$	$\Delta d^3 / \bar{d}^3$
2	0.0175	0.201	0.079	0.182
3	.0356	.650	.112	.197
4	.0104	.0331	.094	.232
5	.0215	.156	.123	.284
6	.0231	.463	.084	.217
7	.0175	.0404	.176	.377
8	.0269	.208	.154	.363
9	.0285	.443	.120	.310

Tabell II. Absolutt og relativ spredning fra Ewart og Carr (7).

Metoden benyttet av Ewart og Carr gir lite kvantitative resultater. En annen metode er utviklet av Vanderhoff et. al. (4),(5). Disse benyttet en seedpolymerisasjon ved en blanding av to monodisperse latexer med forskjellig partikkelstørrelse. I dette tilfelle vil tilnærmet uniforme partikler med forskjellig størrelse konkurrere med hverandre om frie radikaler og evt. monomer i ået samme systemet. Dette har gitt opphav til navnet konkurrerende vekst (competitive growth).

Vanderhoff et al. foretok polymerisasjonen i lukkede flasker ved temperaturer på 50, 70 og 90°C (termostatbad). Reaksjonene fikk gå til praktisk talt fullstendig omsetning. Det ble benyttet partikkelstørrelser på 1260, 2640, 5570 og 11710 Å (se tabell III). Som initiator ble benyttet kalium persulfat i forskjellige konsentrasjoner. Det ble også foretatt polymerisasjoner initiert av benzoyl peroksyd og γ -stråling.

<i>Run No.</i>	<i>Average particle diameter, Å</i>	<i>Standard deviation, Å</i>	<i>No. of measurements</i>	<i>Designation used hereafter</i>
LS-052-A	1,260	52	97	52
LS-057-A	2,640	60	577	57
LS-063-A	5,570	108	373	63
LS-067-A	11,710	133	315	67

Tabell III. Data for seedlatexer benyttet av Vanderhoff et al. (5).

Undersøkelsen ble foretatt grundig ved at det ble variert på følgende størrelser: Diameter på seedpartikler, antall seedpartikler, forholdet mellom antall store og små partikler (mellom 1/9 og 9/1, for det meste 1/1), initiatorkonsentrasjon (mellom 0,05 og 10 g K₂S₂O₈/L H₂O), temperaturen, monomer/polymer-forholdet (1, 2, 5, og 10) og emulgatorkonsentrasjonen (det ble vanligvis ikke tilsatt ekstra emulgator).

Ved hjelp av uttrykket:
$$\frac{dv}{dt} = kD^x \quad (3:1)$$

kunne de sette opp kurver for forholde D_b/D_a som funksjon av D_a/D_a^0 og x under polymerisasjonen. Her er:

- v – volum av en partikkel uten monomer
- D – diameter av en partikkel uten monomer
- t – tid
- k – konstant avhengig av tiden, men ikke av D
- x – orden mhp. diameteren
- indeks a – små partikler
- indeks b – store partikler
- indeks 0 – seedpartikler

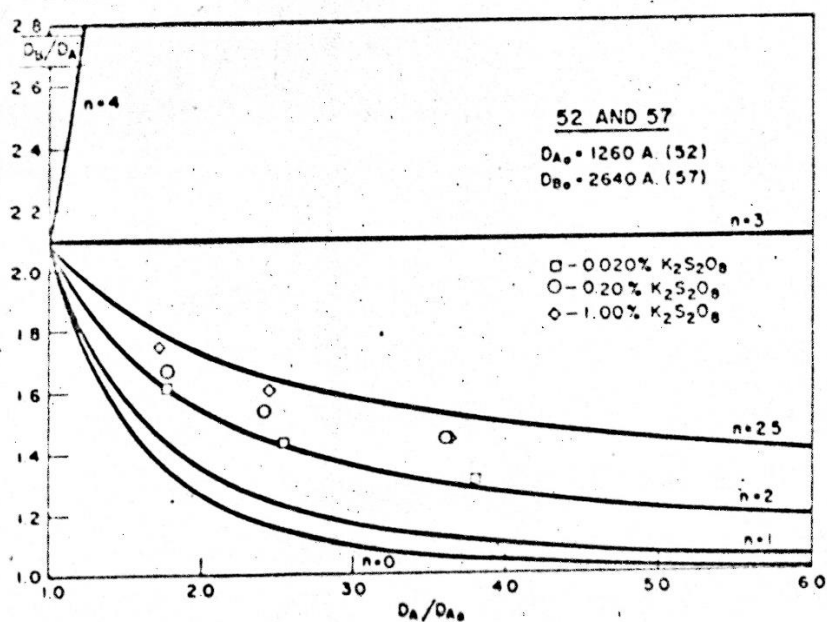
(En grundigere utredning er gitt i den teoretiske delen, punkt 4.3.2.).

I alle sine forsøk med persulfat som initiator fikk de eksponenten x mellom 2 og 2,5. Nøyaktigheten i bestemmelsen av deres x var ikke bedre enn $\pm 0,1$ og ofte større. Forsøk

med partikler med diameter 1260 og 2640 Å gav en x som økte med økende initiator-konsentrasjon (fra $x=2,0$ ved 0,2 g/L H_2O til $x=2,4$ ved 10 g/L H_2O) (se figur 1) mens partikler med større diameter gav en konstant eller avtakende x (se figur 2). (Vanderhoff et al. brukte bokstaven n for eksponenten som her er kalt x). Antallet partikler var ikke det samme for disse forsøkene (tabell IV). De fant også at x var tilnærmet uavhengig av temperaturen og av forholdet N_a^w/N_b^w der N_i^w er antallet av små, resp. store partikler pr. volumenhet vann.

Pair	Particles per ml. H_2O , $\times 10^{-10}$	Particles per ml. H_2O , $\times 10^{-10}$	Total particles per ml. H_2O , $\times 10^{-10}$	Total no. of particles per seed charge, $\times 10^{-12}$
52-57	106-52	88.2-57	194	384
52-63	12.6-52	10.5-63	23.1	45.8
52-67	1.37-52	1.14-67	2.52	4.98
57-63	8.95-57	10.5-63	19.3	38.6
57-67	1.13-57	1.13-67	2.26	4.48
63-67	1.03-63	1.03-67	2.06	4.09

Tabell IV. Forsøksbetingelser fra Vanderhoff et al. (5).



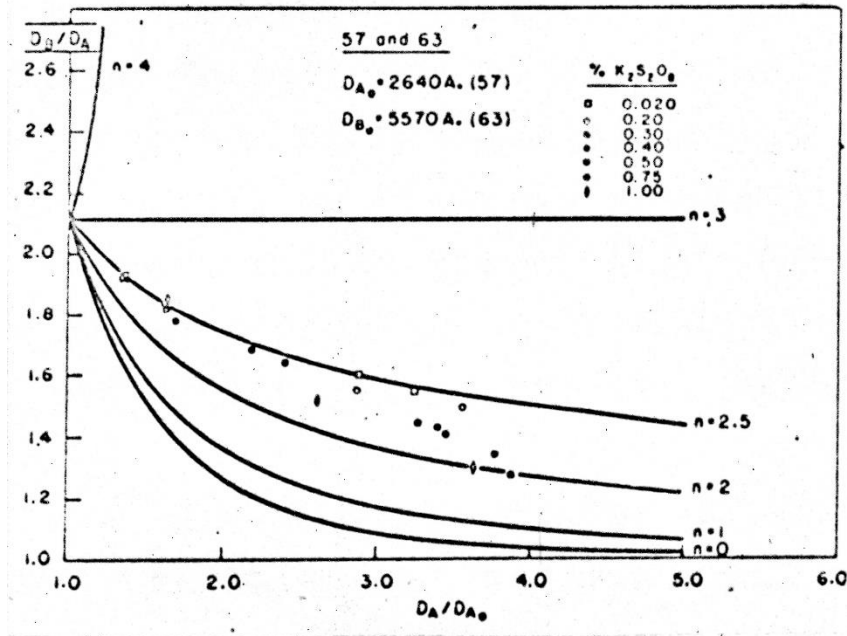
Figur 1. Noen resultater fra Vanderhoff et al. (5).

Ved initiering med γ -stråling fant de x mellom 2 og 2,7, avhengig av temperatur og partikkelstørrelser. Deres forsøk med benzoyl peroksyd som initiator (2 g/L monomer, 70°C) (suspensjonspolymerisasjon) gav en x som økte fra ca. 2 mot 4 med økende omsetning.

Som nevnt benyttet de seg vanligvis ikke av ekstra tilsatt emulgator, idet de opererte med svært fortynnede emulsjoner. De fikk da ingen nydannelse av partikler, men en svak

koagulering. Forsøk der ekstra emulgator ble tilsatt gav ingen nydannelse med mindre tilsats enn ca. 2 g/L H₂O. De oppgir ikke hva slags emulgator som ble brukt.

Vanderhoff et al. har kun i liten grad forsøkt å gi en fysikalsk forklaring på resultatene sine. For diskusjon av disse henvises til punkt 8.



Figur 2. Noen resultater fra Vanderhoff et al. (5).

Gerrens (7) oppgir at upubliserte resultater fra videre undersøkelser foretatt av de samme forfattere har gitt en x mellom 1 og 2 for mindre partikler (800-1400 Å). Han oppgir også at Vanderhoff og Bradford har anvendt metoden med konkurrerende vekst på kopolymerisasjon i systemene styren-divinylbenzen og styren-acrylnitril (også upubliserte resultater). I starten av polymerisasjonen har de funnet $x=2$ mens den øker med økende omsetning. Videre forsøksbetingelser er ikke oppgitt.

3.2 Utførelsen av oppgaven

Utførelsen av oppgaven har foregått i nært samarbeide med professor J. Ugelstad og personell ved Institutt for industriell kjemi, NTH, og kan betraktes som et supplement til og en videreføring av noen av deres arbeider over emulsjonspolymerisasjon av vinylklorid. Forsøkene er således utført på fast apparatur (glassautoklav, se avsnittene om apparatur 5, og eksperimentell utførelse 6) ved instituttet og etter resepter og fremgangsmåter som delvis er benyttet ved avsluttede og pågående arbeider.

Preparering av prøver til elektronmikroskopering og forstørrelse og kopiering av bildene ble foretatt av personell ved instituttet etter godt innarbeidede metoder (se punkt 6.4.2).

I valg av forsøksmetoder og -betingelser er det derfor tatt i betraktning at resultatene i størst mulig utstrekning skal kunne sammenliknes med de tidligere arbeider ved instituttet og

at en i beregninger skal kunne benytte data (f.eks. konstanter) som er funnet ved disse arbeider. Dette gjelder valg av temperatur, emulgator, initiator, puffer, rører-hastighet m.m.

De fleste forsøkene ble derfor foretatt med natrium laurylsulfat som emulgator. I tilknytning til pågående arbeider ved instituttet ble det også utført noen forsøk med tilsats av fettalkohol (hexadekanol) i samråd med professor Ugelstad. Her ble alt eksperimentelt på grunn av tidsnød utført av personale ved instituttet. Betegnelsen på forsøkene viser hvem de er utført av, idet alle forsøk som er betegnet med B er utført av forfatteren, mens alle andre er utført av instituttpersonale.

3.3 Plan for arbeidet

Tidsrammen for oppgaven var 15 uker (1.9. - 14.12. 1970). Som en første plan for arbeidet kunne en da sette:

- I Innledende litteraturstudier og opplæring i eksperimentell metodikk.
- II Preparering av seed.
- III Forsøk med konkurrerende vekst
- IV Sluttbehandling av forsøksresultater.
- V Rapportskrivning

Litteraturstudier vil selvsagt inngå i alle punktene i større eller mindre grad. Det viste seg at punkt II tok lengre tid enn ventet (ca. 3 uker) grunnet venting på bilder fra elektronmikroskopet og dialyse av seedlatexene, delvis også fordi det var noe usikkert hvordan en best skulle fremstille tilstrekkelig monodispers seed. Polymerisasjonen under punkt III kunne foretas på ca. 5 uker, mens mikroskopering og partikkelmåling (som delvis ble utført samtidig med forsøkene) tok ytterligere 2 uker. Behandling av resultatene og teoretiske utledninger ble foretatt parallelt med dette. Behandlingen på datamaskin ble noe forsinket p. g. a. maskinfeil og redusert drift. Derfor ble det søkt om en ukes forlengelse av innleveringsfristen noe som ble innvilget. Rapportskrivningen tok omtrent den planlagte tid (ca. 3 uker).

Når det gjelder forsøkene med konkurrerende vekst var planen å variere de faktorer som antas å ville ha størst innflytelse på den relative veksten, slik som totalt antall partikler, forholdet mellom store og små partikler (i antall) og konsentrasjon av initiator. Når det gjelder variasjon av partikkelstørrelsen på seed, fant en ut at dette ved siden av de foran nevnte faktorer ville kreve flere enn de planlagte 12-15 forsøkene dersom en skulle få et tilfredsstillende antall forsøk med variasjon av de andre faktorene. Etter at en del av punkt II var gjennomført fant en ut at det ville ta for lang tid å fremstille seed med diameter vesentlig over 2300 Å, idet denne må fremstilles i to omganger med mellomliggende dialyse, og at en ville få svært få partikler fra en slik fremstillingsmetode (ca. 10^{16} pr. L H₂O pr. kjøring i 2. trinn til ca. 3500 Å). Vesentlig mindre partikler enn med diameter omkring 1000 Å vil også være vanskelige å måle, og vil kunne gi stor usikkerhet i D_a^0 (ved 24000x forstørrelse). Det ble derfor bestemt at forsøkene skulle utføres med kun to vesentlig forskjellige partikkelstørrelser.

4 Teoretisk del

4.1 Vanlig emulsjonspolymerisasjon

De store trekk ved mekanismen ved emulsjonspolymerisasjon er klarlagt av Harkins et al. (12) og er behandlet kvantitativt i arbeider av Smith og Ewart (13). En oversikt over disse arbeider er bl.a. gitt av Bowey et al. (14) og av Gerrens (7). Harkins' teori bygger på at initieringen av polymerradikaler foregår i miceller som er svullet med monomer. Micellene er små aggregater av emulgatormolekyler, dannet når konsentrasjonen av emulgator i vannet overstiger metning av frie emulgatormolekyler, den kritiske micellekonsentrasjonen (c.m.c.). Denne er bl.a. avhengig av art av emulgator. Monomeren foreligger som egen dispergert fase (med ned til 1 μm dråpestørrelse) og monomermolekyler diffunderer fra denne gjennom vannfasen til micellene.

Frie radikaler som initieres i vannfasen fra initiatoren diffunderer inn i micellene og initierer voksende polymerkjeder inne i dem. Micellene forandres raskt til polymerpartikler svullet med monomer, og emulgator fra vannfasen og fra miceller som ikke har dannet polymerpartikler adsorberes på disse. Initieringen av nye partikler stanser derfor etter en viss tid. Dette er trinn I i polymerisasjonen. I trinn II dannes ingen nye partikler, mens de som allerede er dannet vokser ved absorpsjon av nye radikaler og monomer. Partiklene vil vanligvis ha form av kuler p.g.a. svellingen med monomer.

De voksende polymerkjedene i partiklene termineres ved de vanlige mekanismene som gjelder ved radikalpolymerisasjon; kombinasjon, disproporsjonering og kjedeoverføring, det siste forandrer ikke radikalantallet og betraktes vanligvis ikke som terminering. En terminering av radikaler i en partikkel kan kun skje dersom partikkelen inneholder minst to radikaler. Radikaler kan også forsvinne ved diffusjon ut av en partikkel.

Polymerisasjonen foregår med en viss hastighet (som kan variere ned tiden) så lenge det er monomer tilstede. Konsentrasjonen av monomer i partiklene vil da vanligvis være konstant. Når all fri monomer i vannfasen er oppbrukt vil monomerkonsentrasjonen i partiklene avta og viskositeten vil øke. En vil da vanligvis få en unormal økning i polymerisasjonshastigheten, eller en svak minskning, idet monomerkonsentrasjonen avtar (se likning 4:4). Hos f.eks. vinylklorid observerer en en sterk økning i hastigheten («maks»-effekt). Dette kalles den s.k. Tromsdorff-effekten og en mener det skyldes at viskositeten i partiklene øker, slik at termineringen hindres. (evt, også desorpsjonen). Dette gir en økning i det midlere radikalantallet pr. partikkel \bar{n} og en økning av hastigheten som oppveier avtaket i monomerkonsentrasjon (likning 4:4). Denne siste faktoren blir imidlertid avgjørende etter en stund, og reaksjonen stanser når all monomer er oppbrukt.

Smith og Ewart (13) har behandlet partikkelveksten ved å anta at en på et gitt tidspunkt har en viss fordeling av partikler med 0, 1, 2, ... n radikaler og at denne fordelingen er konstant (semi-stasjonær tilstand). Det kan dermed settes opp en likning der det tas hensyn til diffusjon av radikaler inn og ut av partiklene og til termineringen:

$$\frac{dN_n}{dt} = \rho_A \frac{N_{n-1}}{N} - \rho_A \frac{N_n}{N} + k_d N_{n+1} (n+1) - k_d N_n n + \frac{k_{tp}}{v} N_{n+2} (n+2)(n+1) - \frac{k_{tp}}{v} N_n n (n-1) = 0 \quad (4:1)$$

(Noe modifisert utgave av deres opprinnelige likning).

Her er:

ρ_A - absorpsjonshastighet av radikaler pr. volumenheter vann (L^{-1})

N_n - antall partikler som inneholder n radikaler (L^{-1})

k_d - hastighetskonstant for desorpsjon av radikaler fra en partikkel (s^{-1})

k_{tp} - hastighetskonstant for terminering av radikaler i en partikkel ($L/\text{molek.s}$)

v - volum av en partikkel (L)

Likningen uttrykker hastigheten for forandring av antallet partikler med n radikaler (N_n), og denne settes lik 0 ifølge antakelsen om en semistasjonær tilstand. Den bygger på at dannelsen av n -partikler skjer ved:

- a) Diffusjon av et radikal inn i $(n-1)$ -partikler
- b) Diffusjon av et radikal ut av $(n+1)$ -partikler
- c) Terminering av to radikaler i $(n+2)$ -partikler

n -partikler forsvinner ved de samme mekanismer:

- d) Diffusjon av et radikal inn i n -partikler
- e) Diffusjon av et radikal ut av n -partikler
- f) Terminering i n -partikler (forutsetter $n \geq 2$)

Smith og Ewart utarbeidet løsninger på likning (4:1) for tre spesialtilfeller:

1. $\bar{n} \ll 1$
Dette er tilfelle når desorpsjonshastigheten (og/eller eventuell termineringshastighet med monomer p.g.a. allyldannelse el.l.) er mye høyere enn absorpsjonshastigheten.
2. $\bar{n} = 0,5$
er tilfelle når termineringshastigheten er mye høyere enn absorpsjonshastigheten og en kan se bort fra desorpsjon.
3. $\bar{n} \gg 1$
er tilfelle når absorpsjonshastigheten er mye høyere enn termineringshastigheten og desorpsjonshastigheten.

Smith og Ewart har også forutsatt at eventuelle desorbte radikaler ikke kan reabsorberes.

Ut fra hastighetslikningen for propagering har en på vanlig måte:

$$r_p = k_p C_M^p C_R^p \quad (4:2)$$

der r_p – reaksjonshastighet (mol/L s)
 k_p – hastighetskonstant (L/mol s)
 C_M^p - konsentrasjon av monomer i partiklene (mol/L)
 C_R^p - konsentrasjon av radikaler i partiklene (mol/L)

$$C_R^p \text{ kan skrives: } C_R^p = \frac{\bar{n}N^w}{N_A} \quad (4:3)$$

der \bar{n} - midlere radikalantall (-)
 N^w – totalt antall partikler pr. volumenhet vann (L⁻¹)
 N_A – Avogadros tall

Som gir ligningen:

$$r_p = \frac{k_p C_M^p}{N_A} \bar{n} N^w \quad (4:4)$$

Den generelle løsning av likning (4:1) er utarbeidet av Stockmayer (10). Denne løsningen betrakter Smith og Ewarts tilfeller som grensetilfeller. Når det ikke foregår noen desorpsjon eller reabsorpsjon er det midlere radikal antallet \bar{n} kun avhengig av parameteren α :

$$\alpha = \frac{\rho_A v}{N^w k_{tp}} = \frac{\rho_A V_p}{(N^w)^2 k_{tp}} \quad (4:5)$$

i det $V_p = N^w v$ = totalt volum av latexpartikler pr. volumenhet vann (L⁻¹)

Ved verdier på $\alpha < 5 \cdot 10^{-2}$ er \bar{n} uavhengig av α og er konstant lik 0,5 (Smith-Ewart, tilfelle 2). Med økende α øker \bar{n} over 0,5 og når $\alpha > 1$ er:

$$\bar{n} = \left(\frac{\alpha}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4:6)$$

(Smith-Ewart, tilfelle 3).

Dersom desorpsjon av radikaler fra partiklene har betydning, har O'Toole (11) vist at Stockmayers likninger ikke er fysikalsk korrekte, idet han ikke tar hensyn til de desorberte radikalene. Rekursjonslikningen som ble benyttet av O'Toole er:

$$\left(\frac{\rho_A}{N^w} \right) P_n = \left(k_d + n \frac{k_{tp}}{v} \right) (n+1) P_{n+1} + \frac{k_{tp}}{v} (n+1)(n+2) P_{n+2} \quad (4:7)$$

P_n er her sannsynligheten for at en partikkel skal ha n radikaler. Løsningen som er gitt av O'Toole er:

$$\bar{n} = \frac{a}{4} \frac{I_m(a)}{I_{m-1}(a)} \quad (4:8)$$

Her er I_m og I_{m-1} modifiserte Besselfunksjoner. (For beregning av \bar{n} , se punkt 4.3.4). I tillegg er:

$$a = (2\alpha)^{\frac{1}{2}} \quad (4:9)$$

$$m = \frac{k_d v}{k_{tp}} \quad (4:10)$$

Likning (4:8) gjelder for alle verdier av $\alpha \geq 0$ og $m \geq 0$.

Smith og Ewart har også i sin teori utledet et uttrykk for antall partikler som dannes under trinn I i en vanlig emulsjonspolymerisasjon. Dette uttrykket er:

$$N^w = k \left(\frac{\rho^w}{\mu_v} \right)^{\frac{2}{5}} (a_s S)^{\frac{3}{5}} \quad (4:11)$$

Her er: $0,37 < k < 0,53$, noe som kan finnes ved teoretiske betraktninger (se f.eks. (13)).

ρ^w - dannelseshastighet for radikaler i vannfasen (molek./L s) $\rho^w = 2k_i C_i^w$ (4:12) der

k_i er hastighetskonstant (s^{-1}) og C_i^w er initiatorkonsentrasjonen (molek./L)

μ_v - hastighet for volumøkningen (L/ s)

a_s - overflate opptatt av et adsorbent emulgatormolekyl (dm^2)

S - emulgatorkonsentrasjon (molek./L)

4.2 Tilfellet med vinylklorid

4.2.1 Generell teori

Alle forfattere som har studert emulsjonspolymerisasjonen av vinylklorid er enige om at reaksjonen ikke følger tilfelle 2 i Smith og Ewarts teori. De vesentligste avvik er:

- Antallet latexpartikler varierer sterkt med emulgatorkonsentrasjonen, mens polymerisasjonshastigheten forandres relativt lite.
- Antallet partikler er uavhengig av initiatorkonsentrasjonen (likning 4:11)
- Reaksjonshastigheten øker med økende initiatorkonsentrasjon med konstant antall partikler (orden er funnet mellom 0,5 og 0,8 av forskjellige forfattere).
- Omsetningen som funksjon av tiden viser en autokatalytisk stigning opp til høy omsetning.

Disse avvik er forsøkt forklart på forskjellig måte av ulike forfattere. Disse forklaringer er drøftet av Ugelstad et al. (9) som mener at disse avvikene verken bør forklares med en betydelig terminering av radikaler i vannfasen eller en kjedeoverføring til polymer som antatt av hhv. Giskehaug og Gerrens et al. (ref. i (9)). Ugelstad og Mørk (3) har beregnet antall radikaler pr. partikkel ut ifra likning (4:4), idet de har satt inn verdier for k og C_M^p funnet eksperimentelt i litteraturen og r fra eksperimentelle bestemmelser. Det er benyttet $k_p = 3,6$

10^7 L/mol h og $C_{M^p} = 6$ mol/L. Ved de gitte eksperimentelle betingelser fant de \bar{n} i området 0,001 - 0,1. \bar{n} økte med antall partikler og med økende omsetning. Disse verdiene for \bar{n} er noe usikre, idet verdien for k_p er målt i bulk. Dersom k_p er vesentlig lavere ved emulsjonspolymerisasjon, vil dette gi en vesentlig høyere verdi for \bar{n} (omvendt proporsjonale). Ugelstad og Mørk har imidlertid med andre eksperimenter (3) der hastigheten ble variert under reaksjonen vist at de beregnede verdiene for \bar{n} er tilnærmet korrekte. Deres forklaring på den lave verdien av \bar{n} er en mekanisme med desorpsjon og reabsorpsjon av radikaler, idet de tenker seg at de radikaler som desorberes fra en partikkel reabsorberes fullstendig i andre (eller samme) partikler. Det foreligger også en mulighet for terminering i vannfasen. De mener at desorpsjon og reabsorpsjon er en sannsynlig mekanisme ved polymerisasjon av vinylklorid fordi det er kjent at det i dette tilfelle lett foregår en kjedeoverføring til monomer, og disse radikalene vil lett kunne diffundere.

Tilfellet med desorpsjon av radikaler er behandlet i Smith og Ewarts tilfelle 1. Dette blir imidlertid ansett som lite egnet til å beskrive kinetikken her, idet det ikke tar hensyn til reabsorpsjon av de desorberte radikalene og en må derfor ha en uvanlig høy terminering (og polymerisasjon) i vannfasen (se også (2)).

4.2.2 Generelle hastighetsuttrykk

Ut fra antakelsen om desorpsjon og reabsorpsjon kunne Ugelstad et al. (1) uttrykke hastigheten for absorpsjon, ρ_A :

$$\rho_A = \rho^w + k_d \sum_{n=1}^{\infty} n N_n - 2k_{tw} (C_R^w)^2 \quad (4:13)$$

k_{tw} - termineringskonstant for radikaler i vannfasen (L/molek. s)

C_R^w - konsentrasjon av radikaler i vannfasen (molek./L)

De satte også hastigheten for absorpsjon av radikaler proporsjonal med konsentrasjonen av radikaler i vannfasen:

$$\rho_A = k_a C_R^w \quad (4:14)$$

Ved innsetting av $C_R^w = \rho_A/k_a$ i likning (4:13) og multiplikasjon av likningen med $v/k_{tp}N^w$ får en:

$$\alpha = \alpha' + m\bar{n} - Y\alpha^2 \quad (4:15)$$

Her er: $\alpha' = \frac{\rho^w v}{k_{tp} N^w}$ (4:16)

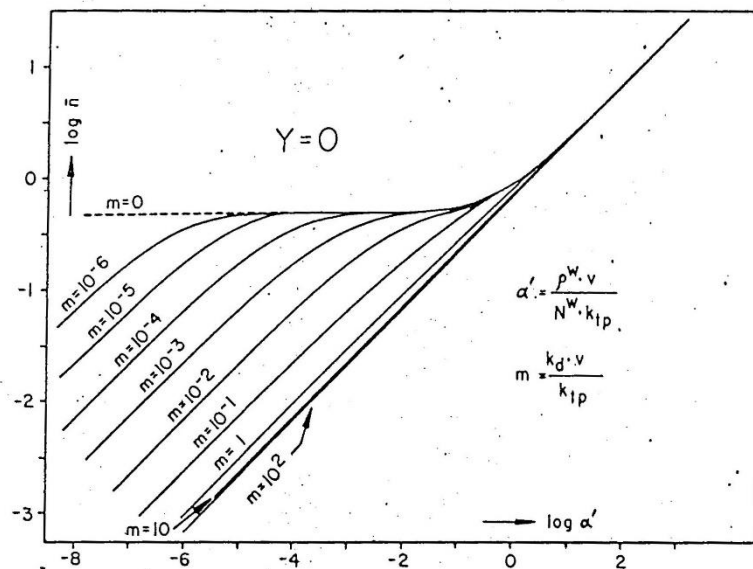
$$m = \frac{k_d v}{k_{tp}} \quad (4:17)$$

$$Y = 2N^w \frac{k_p k_w}{k_a^2 v} \quad (4:18)$$

α er den samme som i likning (4:5).

Dersom termineringen i vannfasen er neglisjerbar, kan en sette $Y=0$ ($k_{tw}=0$). Ugelstad et al. har beregnet \bar{n} som funksjon av α' med m og Y som parametere. Figur 3 viser deres resultater med $Y=0$. \bar{n} er beregnet ut ifra likning (4:8). Ved verdier av Y større enn 0 vil kurvene få en noe annen form, den vesentligste forskjellen er at variasjonen av \bar{n} med m for $m>1$ blir større. Ugelstad et al. har beregnet at Y for de fleste monomere vil være mindre enn 10^{-4} når $N^w \approx 10^{17}$ part./L H₂O og $V_p=0,1$. Y kan derfor ofte neglisjeres ved vanlige emulsjonspolymerisasjoner med vinylklorid (avhengig av forsøksbetingelsene).

De likninger som er beskrevet her og i det følgende gjelder for alle slags monomere når de korrekte konstantene benyttes (Figur 3 nedenfor).



Figur 3. Log \bar{n} som funksjon av log α' for $Y=0$. Fra Ugelstad et al. (1).

4.2.3 Spesialtilfellet $\bar{n} \ll 1$

For tilfellet av $\bar{n} \ll 1$ har Ugelstad et al. (2) utviklet et tilnærmet uttrykk for polymerisasjonshastigheten. Ved lave \bar{n} trenger en bare betrakte partikler med 0, 1 og 2 radikaler, og de har satt opp følgende likninger ved betraktning av en semistasjonær tilstand:

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{\rho_A}{N^w} [N^w - (N_1 + N_2)] + 2k_d N_2 - k_d N_1 - \rho_A \frac{N_1}{N_2} = 0 \quad (4:19)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\rho_A}{N^w} N_1 - 2k_d N_2 - 2 \frac{k_p}{v} N_2 = 0 \quad (4:20)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \rho^w - 4 \frac{k_{tp}}{v} N_2 - 2k_{tw} (C_R^w)^2 = 0 \quad (4:21)$$

n_t – totalt antall radikaler i systemet

Ved å sette inn $\rho_A = k_a C_R^w$ fra (4:14) og anta at $N^w \gg N_1 \gg N_2$ gir ligningene (4:19), (4:20) og

$$(4:21): N_1 = (\rho^w)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(V_p k_d + N^w k_{tp}) k_a^2}{2k_{tp} k_d k_a^2 + 2k_{tw} k_d^2 (V_p k_d + N^w k_{tp})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4:22)$$

Ved å se bort fra terminering i vannfasen gir (4:22) og (4:4) idet en kan sette $N_1 = N^w \bar{n}$ ($N_1 \gg N_2$) (4:23):

$$r_p = \frac{k_{tp} C_M}{N_A} (\rho^w)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{V_p}{2k_{tp}} + \frac{N^w}{2k_d} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4:24)$$

De har funnet en eksperimentell orden mhp. N^w i området 0,05 - 0,15 som øker med økende antall partikler, og avtar svakt med økende omsetning, og en orden m. h. p. V fra 0,3 til 0,5, økende med avtakende partikkeltall og økende omsetning. De har derfor foreslått å uttrykke k_d på formen:

$$k_d = k_d' \left(\frac{N^w}{V_p} \right)^{2/3} = \frac{k_d'}{v^{2/3}} \quad (4:25)$$

k_d' – konstant (dm^2/s)

Dette er det samme som å si at desorpsjonen er diffusjonsbestemt der:

$$k_d = 4\pi D_p \frac{r}{v} \quad (4:26)$$

D_p - diffusivitet av radikaler ut av en partikkel (dm^2/s)

r – radius av en partikkel (dm)

(Se forøvrig punkt 4.4)

Altså er:

$$k_d' = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} D_p = 7,82 D_p \quad (4:27)$$

Volumet v kommer her inn i (4:26) fordi det er konsentrasjonen av radikaler i partiklene n/v som inngår i beregning av diffusjonshastigheten.

Det endelige uttrykket for r_p som ble utledet av Ugelstad et al. blir da:

$$r_p = \frac{k_{tp} C_M}{N_A} (\rho^w)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{V_p}{2k_{tp}} + \frac{(N^w)^{1/3} (V_p)^{2/3}}{2k_d'} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4:28)$$

De har funnet at dette uttrykket stemmer overens med eksperimentelle data fra forsøk der $\bar{n} \ll 1$. De kan derfor også slutte at termineringen i vannfasen er neglisjerbar (se nærmere diskusjon i ref.(2)).

4.2.4 Forskjellige typer radikaler

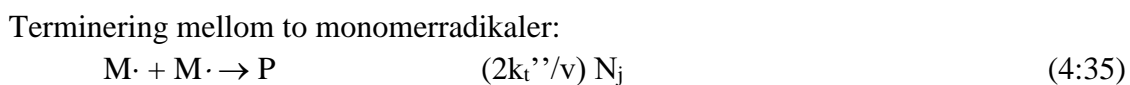
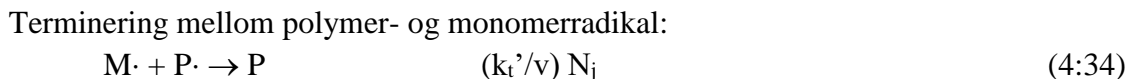
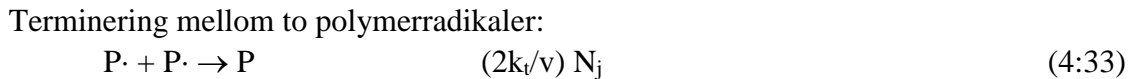
Alle utledninger som er gjort i det foregående har gått ut ifra at alle radikaler som eksisterer i systemet er like og har samme reaktiviteter og diffusjonshastigheter. I et nyere arbeide har imidlertid Ugelstad og Mørk (3) gått ut ifra at dette ikke er tilfelle. De skiller her mellom monomer- og polymerradikaler, der polymer er definert som molekyler med kjedelengde 2 eller større. De partikler som betraktes er ved siden av partikler uten radikaler partikler med:

- 1 monomerradikal, betegnes med $1m$
- 1 polymerradikal, betegnes med $1p$
- 2 monomerradikaler, betegnes med $2m$
- 2 polymerradikaler, betegnes med $2p$
- 1 monomer- og 1 polymerradikal, betegnes med pm

For $n < 0,1$ trenger en ikke å betrakte partikler med tre radikaler. Radikaler kan reagere og absorberes/desorberes på følgende måter:

	<u>hastighet</u>	
Absopsjon av $M\cdot$	$\rho_A N_j / N^w$	(4:29)

Desorpsjon av $M\cdot$	$k_{dm} N_j$	(4:30)
------------------------	--------------	--------



N_j betegner antall partikler med radikaler av den resp. sort. I tabell V nedenfor er det gitt en oversikt over hva slags partikler de ulike mekanismer gir fra partikler av type 1m, 1p osv. Mekanismene er representert ved sine respektive hastighetskonstanter (hastigheter).

Hast.konst.> V Utg.type	ρ_A	k_{dm}	k_f	k_p'	k_t	k_t'	k_t''
1m	2m	0	-	1p	-	-	-
2m	-(3m)	1m	-	pm	-	-	0
1p	pm	-	1m	-	-	-	-
2p	-(2pm)	-	pm	-	0	-	-
pm	-(p2m)	1p	2m	2p	-	0	-
0	1m	-	-	-	-	-	-

Tabell V. Resultat-type partikler fra ulike utgangstyper og reaksjonsmekanismer.

Dette systemet lar seg ikke løse på samme måte som når en bare betrakter en slags radikaler, slik som angitt under punkt 4.2.2 (Besselfunksjoner, likningene 4:8 og 4:13) fordi det blir for komplisert, men metoden med semi-stasjonær tilstand (punkt 4.2.3) kan benyttes. Dette gjelder sannsynligvis opp mot $\bar{n} = 0,5$ i alle fall for $\bar{n} < 0,1$. En kan da se bort fra partikler med mer enn to radikaler. Det gir følgende likninger (etter samme prinsipp som i punkt 4.2.3):

$$\frac{dN_{1m}}{dt} = 2k_{dm}N_{2m} + k_f N_{1p} C_M^p - \rho_A \frac{N_{1m}}{N^w} - k_p' N_{1m} C_M^p - k_{dm} N_{1m} + \rho_A \frac{N_0}{N^w} = 0 \quad (4:36)$$

$$\frac{dN_{2m}}{dt} = \rho_A \frac{N_{1m}}{N^w} + k_f N_{pm} C_M^p + 2k_p' N_{2m} C_M^p - \frac{2k_t''}{v} N_{2m} - 2k_{dm} N_{2m} = 0 \quad (4:37)$$

$$\frac{dN_p}{dt} = k_p' N_{1m} C_M^p + k_{dm} N_{pm} - \rho_A \frac{N_{1p}}{N^w} - k_f N_{1p} C_M^p = 0 \quad (4:38)$$

$$\frac{dN_{2p}}{dt} = k_p' N_{pm} C_M^p - 2k_f N_{2p} - \frac{k_t}{v} N_{2p} = 0 \quad (4:39)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{pm}}{dt} &= 2k_p' N_{2m} C_M^p + \rho_A \frac{N_{1p}}{N^w} + 2k_f N_{2p} C_M^p - k_f N_{pm} C_M^p \\ &\quad - k_p' N_{pm} C_M^p - \frac{k_t'}{v} N_{pm} - k_{dm} N_{pm} = 0 \end{aligned} \quad (4:40)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \rho^w - \frac{4k_t}{v} N_{2p} - \frac{2k_t'}{v} N_{pm} - \frac{4k_t''}{v} N_{2m} = 0 \quad (4:41)$$

Ugelstad et al. har i sin behandling sett bort fra partikler med to monomerradikaler når $\bar{n} \ll 1$, og alle ledd som angir dannelse av eller dannelse fra slike partikler er sløpfet. Årsaken til dette er at sannsynligheten for dannelse av 2m-partikler antas å være liten i forhold til dannelsen av pm-partikler. Derfor er bl.a. hele likning (4:37) sløpfet. For små \bar{n} er $N_2 \ll N_1 \ll N_0$ og likning (4:36) og (4:38) gir (når ledd for 2m er sløpfet):

$$\rho_A = k_{dm} N_{1m} \quad (4:42)$$

Dersom en setter $\bar{n} = N_{1p}/N^w$ har Ugelstad et al. utviklet et analytisk uttrykk for \bar{n} . Dette uttrykket er for komplisert til direkte å kunne sammenliknes med eksperimentelle data, men det kan forenkles ved ytterligere antagelser. Ved først å benytte en antagelse om sammenhengen mellom ρ^w / N^w og tre parametere A, B og C (disse er funksjoner av hastighetskonstantene og C_M^p og v , se for øvrig (3)) kommer de frem til to i formen like uttrykk for \bar{n} ved ytterligere antakelser:

$$k_p' C_M^p \gg \frac{k_t}{v} + k_f C_M^p \quad \text{og} \quad k_p' C_M^p \gg k_{dm} \quad \text{gir:}$$

$$\bar{n} = \frac{(\rho^w)^{\frac{1}{2}}}{N^w} \left[\frac{V_p}{2k_t} + \frac{N^w}{2k_{dm} k_f / k_p'} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4:43)$$

$k_t' \gg k_t$ gir:

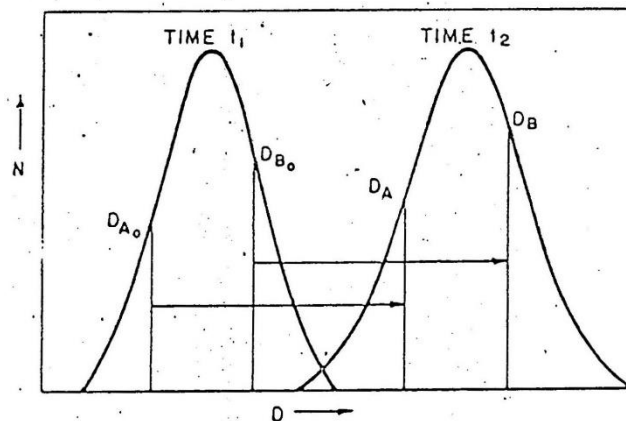
$$\bar{n} = \frac{(\rho^w)^{\frac{1}{2}}}{N^w} \left[\frac{V_p}{2k_t' k_f / k_p'} + \frac{N^w}{2k_{dm} k_f / k_p'} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4:44)$$

Ved å sette inn i likning (4:4) får en uttrykk som i formen er identiske med likning (4:24) som er basert på at alle radikaler er like. Ved å benytte likning (4:25) får en så et uttrykk lik likning (4:28) som bare skiller seg fra denne ved at k_t og k_d' er erstattet med uttrykk sammensatt av andre konstanter. Overensstemmelsen med de eksperimentelle data blir da den samme.

4.3 Konkurrerende vekst

4.3.1 Seeding og konkurrerende vekst

Begrepet seeding ble innført av Smith (13b). Med dette menes at monomer polymeriseres i en tidligere fremstilt latex under slike betingelser at det ikke dannes nye partikler. Partiklene vil da vokse på vanlig måte som under trinn II av en vanlig emulsjonspolymerisasjon (angående nydannelse, se punkt 4.5.2). Veksten av partikler med forskjellig diameter kan være forskjellig, slik at fordelingskurven for diameteren (antall partikler med gitt diameter som funksjon av denne diameteren; forutsetter diskrete diameterstørrelser, se punkt 4.5.3) kan forandre form med tiden. Figur 4 viser et eksempel på dette.



Figur 4. Partikkelstørrelsesfordeling ved to ulike tidspunkter t_1 og t_2 .
Fra Vanderhoff og Bradford (5).

Veksten under dette trinnet er studert av Ewart og Carr (8). De betrakter fordelingen av partikkeldiameteren som funksjon av tiden, og de har utviklet et statistisk uttrykk for sannsynligheten dP for at en partikkel inneholder et fritt radikal i en del av sin tid mellom f og $f+df$:

$$dP = \frac{(2a-1)!}{(a-1)!} f^{a-1} (1-f)^{a-1} df \quad (4:45)$$

Her er: $f=t/t_0$

t – den tid en partikkel inneholder et fritt radikal

t_0 – total polymerisasjonstid

$2a$ – antall frie radikaler som er absorbert i løpet av tiden t_0

Forutsetningen for uttrykket er at $\bar{n} = 0,5$ (Smith-Ewart tilfelle 2). De kan av (4:45) slutte at:

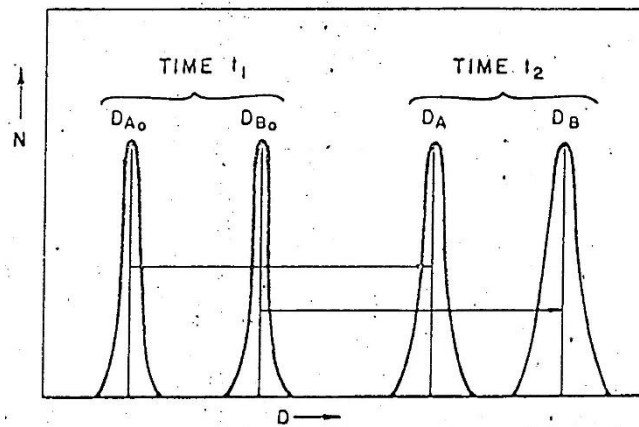
$$\left(\frac{\Delta f}{f}\right)^2 = \frac{(\overline{f - \bar{f}})^2}{\bar{f}^2} = \frac{1}{2a} \quad (4:46)$$

Δf er spredningen på f

De mener at det er en mulighet for at tilfeldige variasjoner i radikalantallet i en partikkel fra den midlere $\bar{n} = 0,5$ som gir uttrykket (4:45) ovenfor kan innvirke på fordelingsfunksjonen for partikkeldiameteren (-volumet) slik at fordelingen brer seg mere ut under polymerisasjonen enn den ellers ville gjort for $\bar{n} = 0,5$. Da de går ut ifra at volumveksten er konstant, dvs. $D^3 \sim k \cdot t$, kan de sette:

$$\frac{\Delta D^3}{\bar{D}^3} = \frac{\Delta f}{f} = \left(\frac{1}{2a} \right)^2 \quad (4:47)$$

ΔD^3 er spredningen på det midlere partikkelvolumet \bar{D}^3 . Da $2a$ øker med tiden, skulle D^3 / \bar{D}^3 avta med tiden, selv om fordelingen blir bredere (spredningen på \bar{D} øker).



Figur 5. Hypotetiske partikkelstørrelsesfordelinger for blanding av seed med to partikkelstørrelser ved to ulike tidspunkt t_1 og t_2 . Fra Vanderhoff og Bradford (5).

Denne metoden å studere veksten på gir kun et kvalitativt inntrykk, og er bundet til antagelsen om $\bar{n} = 0,5$, som ofte ikke gjelder. Vanderhoff og Bradford innførte derfor en mere direkte metode med konkurrerende vekst. Metoden går ut på å polymerisere med en seed som er en blanding av to monodisperse latexer med forskjellig partikkelstørrelse. I dette tilfellet vil jevnstore partikler av forskjellig størrelse konkurrere med hverandre om radikaler (og evt. monomer) i det samme systemet. Begge størrelser vil vokse, men veksten kan være forskjellig hos de store og de små. Figur 5 viser hvordan veksten kan foregå. Partikkelstørrelsen kan bestemmes ved hjelp av elektronmikroskopering (se punkt 4.5.4) (om fremstilling av monodisperse latexer, se punkt 4.5.1).

4.3.2 Matematisk behandling

Vanderhoff et al. har behandlet veksten ut ifra antakelsen om en eksponensiell sammenheng mellom volumet v av polymeren i en partikkel og den tilhørende diameter D :

$$\frac{dv}{dt} = kD^x \quad (4:48)$$

EkspONENTEN x er altså orden av volumveksten mhp. diameteren. k er en konstant som kan variere med initiatorkonsentrasjonen, med temperaturen og med tiden. Det er imidlertid antatt at k er den samme for partikler av begge størrelser på et gitt tidspunkt. Likningen kan da settes opp for både små og store partikler:

$$\frac{dv_a}{dt} = kD_a^x \quad (4:49)$$

$$\frac{dv_b}{dt} = kD_b^x \quad (4:50)$$

Her betegner a små partikler og b store. Ved å eliminere tiden får en:

$$\frac{dv_b}{dv_a} = \left(\frac{D_b}{D_a} \right)^x \quad (4:51)$$

Nå er $v = \frac{\pi}{6} D^3$ slik at: $dv = \frac{\pi}{2} D^2 dD$, som gir:

$$\frac{dv_b}{dv_a} = \left(\frac{D_b}{D_a} \right)^2 \cdot \frac{dD_b}{dD_a} \quad (4:52)$$

$$\text{Det gir } \frac{dD_b}{dD_a} = \left(\frac{D_b}{D_a} \right)^{x-2} \quad (4:53)$$

Denne ligningen kan så integreres fra tidspunkt 0 (D_a^0, D_b^0) til t (D_a, D_b):

$$\int_{D_a^0}^{D_a} D_a^{2-x} dD_a = \int_{D_b^0}^{D_b} D_b^{2-x} dD_b \quad (4:54)$$

$$\text{Som gir: } D_a^{3-x} - D_a^0{}^{3-x} = D_b^{3-x} - D_b^0{}^{3-x} \quad (4:55)$$

Ved å omordne og dividere på $D_a^0{}^{3-x}$ får en:

$$\frac{D_b}{D_a} = \frac{D_a^0}{D_a} \left[\left(\frac{D_a}{D_a^0} \right)^{3-x} + \left(\frac{D_b^0}{D_a^0} \right)^{3-x} - 1 \right]^{\frac{1}{3-x}} \quad (4:56)$$

Integrasjonen forutsetter at x er konstant og $\neq 3$. For gitte verdier av D_a^0 og D_b^0 kan D_b/D_a regnes ut som funksjon av D_a/D_a^0 og x . En verdi av $x = 3$ vil etter (4:53) gi:

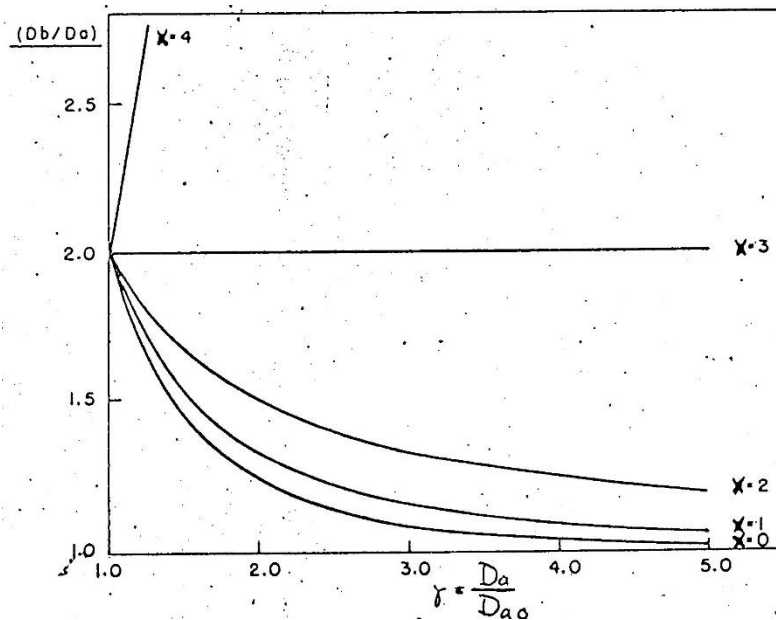
$$\frac{dD_b}{dD_a} = \frac{D_b}{D_a} \quad (4:57)$$

Eller integrert:

$$\frac{D_b}{D_a} = \frac{D_b^0}{D_a^0} \quad (4:58)$$

Forholdet mellom D_b og D_a vil altså være konstant. Figur 6 viser funksjonen D_b/D_a ved forskjellige verdier for x ved en startverdi $D_b^0/D_a^0 = 2$.

Når $x = 3$ vil volumhastigheten (4:48) være proporsjonal med volumet, og diameterne vil øke i samme forhold. Når $x = 2$ vil hastigheten for diameterøkningen være konstant, og differensen mellom diameterne, $D_b - D_a$, vil være konstant lik $D_b^0 - D_a^0$. Når $x = 0$ vil volumhastigheten være konstant, og differensen mellom diameterne vil avta raskt, idet differensen mellom volumene, $v_b - v_a$, vil være konstant lik $v_b^0 - v_a^0$.



Figur 6. Referansekurver for D_b/D_a som funksjon av D_a/D_a^0 og x ved $D_b^0/D_a^0 = 2$.
Fra Vanderhoff et al. (4).

Det vil lett kunne innsees at likning (4:48) ikke er noen korrekt modell for de fysiske forhold under veksten (en har f.eks. ikke tatt hensyn til partikkeltallet), men behandlingsmetoden gir en meget god oversikt, idet x kan bestemmes eksperimentelt ut fra D_b og D_a ved å benytte en figur (eller tilsvarende tabell) som figur 6 der D_b/D_a settes av som funksjon av D_a/D_a^0 .

Størrelsen av x vil derfor være et godt mål for hvordan den relative veksten er; i hvor stor grad og hvor raskt diameterne vil nærme seg, evt. fjerne seg fra hverandre. Likning (4:51) kan evt. betraktes som definisjonslikning for x . En må være oppmerksom på at dersom x ikke er konstant, vil ikke x funnet fra likning (4:56) være den samme som i likning (4:51), dette fordi (4:51) gir den differensielle hastighet i et gitt punkt, mens (4:56) gir en integralverdi, d.v.s en midlere verdi. x vil derfor variere mye sterkere fra likning (4:51) enn fra (4:56).

For å finne x fra likning (4:51) eller (4:53) må en derivere v_b som funksjon av v_a (evt. D_b som funksjon av D_a) grafisk eller analytisk ved å tilpasse en likning (f.eks. et polynom) til funksjonen. Dersom en som en tilnærming setter

$$D_b = C_1 + C_2 D_a + C_3 D_a^2 \quad (4:59)$$

der C_1 , C_2 og C_3 er konstanter, får en ved derivasjon:

$$\frac{dD_b}{dD_a} = C_2 + 2C_3 D_a \quad (4:60)$$

Sammen med (4:53) gir dette:

$$C_2 + 3C_3 D_a = \left(\frac{D_b}{D_a} \right)^{x-2} \quad (4:61)$$

$$\text{Altså: } x = \frac{\log(C_2 + 2C_3 D_a)}{\log(D_b / D_a)} + 2 \quad (4:62)$$

(4:59) kan finnes ved tilpasning etter minste kvadraters metode, og parabolen kan evt. tvinges til å gå gjennom punktet (D_a^0, D_b^0) , slik at en får samme utgangsdiametre for alle forsøk med samme seed a og b . En kan evt. også benytte polynom av høyere grad, dette forutsetter imidlertid mange eksperimentelle punkter (D_a, D_b) ; evt. andre funksjonssammenhenger kan benyttes. En metode som denne vil gi bedre resultater enn en grafisk derivasjon, men vil ikke kunne gi eksakte verdier.

4.3.3 Teoretisk utledning av x

Vanderhoff et al. gir ingen teoretisk utledning av x , men skriver at etter Smith og Ewarts teori, tilfelle 2, skal x være 0.

Da reaksjonshastigheten r_p er definert som mol monomer omsatt pr. liter vann pr. tidsenhet, har en etter (4:4):

$$\frac{dV_p}{dt} \sim r_p = \frac{k_p C_M^p}{N_A} \bar{n} N^w \quad (4:63)$$

$$\text{Altså: } \frac{dV_{pb}}{dV_{pa}} = \frac{C_{Mb}^p}{C_{Ma}^p} \cdot \frac{\bar{n}_b}{\bar{n}_a} \cdot \frac{N_b^w}{N_a^w} \quad (4:64)$$

idet (4:63) også gjelder for a - og b -partikler hver for seg. Nå er:

$$V_p = N^w \frac{\pi}{6} D^3 \quad (4:65)$$

$$\text{slik at } \frac{dV_p}{dt} = N^w \frac{\pi}{2} D^2 \frac{dD}{dt} \quad (4:66)$$

idet N^w ikke forandrer seg med tiden. Dette gir da:

$$\frac{N_b^w D_b^2}{N_a^w D_a^2} \cdot \frac{dD_b}{dD_a} = \frac{C_{Mb}^p}{C_{Ma}^p} \cdot \frac{\bar{n}_b}{\bar{n}_a} \cdot \frac{N_b^w}{N_a^w} \quad (4:67)$$

Vi innfører så parameteren $\eta = D_a/D_b$ som gir:

$$\frac{dD_b}{dD_a} = \frac{C_{Mb}^p}{C_{Ma}^p} \eta^2 \frac{\bar{n}_b}{\bar{n}_a} \quad (4:68)$$

Når det gjelder monomerkonsentrasjonen i polymerpartiklene vil dette være svært avhengig av hvilket system en arbeider med (hva slags monomer). Vanligvis kan en anta at det eksisterer en likevekt mellom monomer løst i polymer og overflateenergien av partikkelen slik at det kjemiske potensial av monomer løst i polymer (Flory-Huggins likning) er lik overflatepotensialet (Thomsons likning) som angitt av Gerrens (7) og Ugelstad et al. (9):

$$-RT \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2 + \varphi_2^2 \lambda \right] = \frac{2V_1 \sigma}{r} \quad (4:69)$$

φ_1 og φ_2 - volumfraksjon av hhv. monomer og polymer i partiklene

λ - interaksjonskonstanten

x - her lik polymerisasjonsgraden. $1-1/x$ kan tilnærmet settes lik 1

V_1 - molvolumet av monomeren

σ - overflatespenningen

r - partikkelradien

R - gasskonstanten og T temperaturen

Betydningen av overflateenergiledet er avhengig av størrelsen på interaksjonskonstanten. For vinylklorid ved 50°C angir Ugelstad at $\lambda = 0,88$, tilsvarende 6 mol/l, og det kan vises at betydningen av overflaenergiledet da er neglisjerbart, slik at en kan sette $C_{Ma}^p = C_{Mb}^p$, uavhengig av r og σ . (4:68) gir da:

$$\frac{dD_b}{dD_a} = \eta^2 \frac{\bar{n}_b}{\bar{n}_a} \quad (4:70)$$

Likning (4:53) kan skrives:

$$\frac{dD_b}{dD_a} = \left(\frac{D_b}{D_a} \right)^{x-2} = \eta^{2-x} = \eta^2 \cdot \eta^{-x} \quad (4:71)$$

Dette sammen med (4:70) gir da:

$$x = \frac{\log(\bar{n}_a / \bar{n}_b)}{\log \eta} \quad (4:72)$$

Dersom \bar{n}_a / \bar{n}_b er kjent, kan derfor x beregnes fra (4:72), og denne verdien kan direkte sammenliknes med verdier fra (4:53) evt. (4:62) (differensielle verdier), men ikke med

verdier fra (4:56) som før nevnt. Dersom $\bar{n}_a = \bar{n}_b = 0,5$ vil som en ser x bli 0 som nevnt av Vanderhoff et al.

4.3.4 Beregning av \bar{n}_a og \bar{n}_b

Dersom $\bar{n} \neq 0,5$ må en utlede \bar{n}_a og \bar{n}_b fra de fysikalske forhold under forsøk med konkurrerende vekst. En kan da benytte behandlingsmåter tilsvarende de som er benyttet av Ugelstad et al. (1), (2) og (3).

Den første antakelsen som gjøres er at det sees bort fra terminering av radikaler i vannfasen. Under seedforsøk vil en allerede ved start ha et betydelig partikkelvolum, og Ugelstad et al. har funnet at en da med god tilnærming kan sette $Y=0$ (likning 4:15 og 4:18). Analogt med (4:13) kan en da sette:

$$\rho_A = \rho_{Aa} + \rho_{Ab} = \rho^w + k_{da} \sum_{n=1}^{\infty} nN_{na} + k_{db} \sum_{n=1}^{\infty} nN_{nb} \quad (4:73)$$

idet den totale absorpsjonshastighet av radikaler ρ_A vil være summen av hastighetene ved a- og b-partikler, ρ_{Aa} og ρ_{Ab} . k_d vil være avhengig av r, og en må derfor skille mellom k_d for de to partikkelstørrelsene. (4:73) kan skrives:

$$\rho_A = \rho^w + k_{da} \bar{n}_a N_a^w + k_{db} \bar{n}_b N_b^w \quad (4:74)$$

Det antas så at ρ_A er proporsjonal med partikkelradien r. Dette forutsetter en diffusjonsbestemt absorpsjon med et uendelig tykt diffusjonssjikt (se punkt 4.4). ρ_A vil også være proporsjonal med partikkeltallet N^w slik at en kan sette:

$$\rho_{Aa} = \frac{r_a N_a^w}{r_a N_a^w + r_b N_b^w} \cdot \rho_A \quad (4:75)$$

$$\rho_{Ab} = \frac{r_b N_b^w}{r_a N_a^w + r_b N_b^w} \cdot \rho_A \quad (4:76)$$

Ved divisjon over og under brøkstreken med $r_b N_b^w$ får vi:

$$\rho_{Aa} = \frac{\eta F}{\eta F + 1} \rho_A \quad (4:77)$$

$$\rho_{Ab} = \frac{1}{\eta F + 1} \rho_A \quad (4:78)$$

idet en har satt $F = N_a^w / N_b^w$ (4:79), og som før er $r_a/r_b = D_a/D_b$.

(4:74) og (4:77) gir da:

$$\rho_{Aa} = \left(\rho^w + k_{da} \bar{n}_a N_a^w + k_{db} \bar{n}_b N_b^w \right) \frac{\eta F}{\eta F + 1} \quad (4:80)$$

Som i punkt 4.2.2 multipliseres ligningen med $\frac{v_a}{k_{tp}N_a^w}$ som gir:

$$\frac{\rho_{Aa}v_a}{k_{tp}N_a^w} = \left(\frac{\rho^w v_a}{k_{tp}N_a^w} + \frac{k_{da}v_a}{k_{tp}} \bar{n}_a + \frac{k_{db}v_b}{k_{tp}} \cdot \frac{v_a}{v_b} \cdot \frac{N_b^w}{N_a^w} \bar{n}_b \right) \frac{\eta F}{\eta F + 1} \quad (4:81)$$

Som kan skrives:

$$\alpha_a = \left(\alpha_a' + m_a \bar{n}_a + \frac{\eta^3}{F} m_b \bar{n}_b \right) \frac{\eta F}{\eta F + 1} \quad (4:82)$$

α_b kan om ønskelig uttrykkes på samme måte. En har:

$$\alpha_a = \frac{\rho_{Aa}v_a}{k_{tp}N_a^w} \quad (4:83)$$

$$\alpha_a' = \frac{\rho^w v_a}{k_{tp}N_a^w} \quad (4:84)$$

$$m_a = \frac{k_{da}v_a}{k_{tp}} \quad (4:85)$$

Fra (4:77) og (4:78) har en:

$$\frac{\rho_{Aa}}{\rho_{Ab}} = \eta F \quad (4:86)$$

Dersom desorpsjonen også er diffusjonsbestemt kan en uttrykke k_d fra ligning (4:26):

$$k_{da} = 4\pi D_p r_a / v_a \quad (4:87)$$

$$k_{db} = 4\pi D_p r_b / v_b \quad (4:88)$$

$$\text{Det gir } m_a = \frac{4\pi D_p r_a}{k_{tp}} \quad (4:89)$$

De tilsvarende parametere for b blir:

$$\alpha_b = \frac{\rho_{Ab}v_b}{k_{tp}N_b^w} = \alpha_a \frac{\rho_{Ab}}{\rho_{Aa}} \cdot \frac{v_b}{v_a} \cdot \frac{N_a^w}{N_b^w} = \alpha_a \frac{1}{\eta F} \cdot \frac{F}{\eta^3} = \alpha_a \frac{1}{\eta^4} \quad (4:90)$$

$$\alpha_b' = \frac{\rho^w v_b}{k_{tp}N_b^w} = \alpha_a' \frac{v_b}{v_a} \cdot \frac{N_a^w}{N_b^w} = \alpha_a' \frac{F}{\eta^3} \quad (4:91)$$

$$m_b = \frac{4\pi D_p}{k_{tp}} r_b = m_a \frac{r_b}{r_a} = m_a \frac{1}{\eta} \quad (4:92)$$

Rekusjonsformlene (4:1) og (4:7) kan settes opp for a- og b-partikler hver for seg, idet det ikke forekommer koblede ledd i disse ligningene. For a-partikler gir (4:7):

$$\left(\frac{\rho_{Aa}}{N^w}\right) P_n = \left(k_{da} + n \frac{k_{tp}}{v_a}\right) (n+1) P_{n+1} + \frac{k_{tp}}{v_a} (n+1)(n+2) P_{n+2} \quad (4:93)$$

b-partikler gir samme ligning når indeks a byttes ut med b. Løsningen blir analog med ligning (4:8):

$$\bar{n}_a = \frac{a_a}{4} \frac{I_{ma}(a_a)}{I_{ma-1}(a_a)} \quad (4:94)$$

$$\text{Der: } \alpha_a = (8\alpha_a)^{\frac{1}{2}} \quad (4:95)$$

og tilsvarende for b-partikler. (4:8) er utviklet av Ugelstad et al. (1) og \bar{n}_a kan skrives:

$$\bar{n}_a = \frac{1}{2} \frac{2\alpha_a}{m_a + \frac{2\alpha_a}{m_a + 1 + \frac{2\alpha_a}{m_a + 2 + \frac{2\alpha_a}{m_a + 3 + \dots}}}} \quad (4:96)$$

Dette er en kjedebrøk som konvergerer raskt for alle $\alpha_a \geq 0$ og $m_a \geq 0$. En tilsvarende ligning får en for b-partikler.

Beregning av \bar{n}_a og \bar{n}_b kan foretas på flere måter, felles for disse er at det bør benyttes en datamaskin for å spare regnearbeid. Kurver for \bar{n}_a og \bar{n}_b og som funksjon av α_a (og α_b) ved gitte m_a , η og F kan en få ved å anta en rekke verdier for α_a . α_b beregnes fra (4:90). Ved gitt m_a er også m_b gitt ved (4:92), og \bar{n}_a og \bar{n}_b kan da regnes ut fra (4:96). Ved innsetting av disse verdiene i (4:82), kan en finne α_a 's:

$$\alpha_a' = \alpha_a \left(1 + \frac{1}{\eta F}\right) - m_a \bar{n}_a - m_b \bar{n}_b \frac{\eta^3}{F} \quad (4:97)$$

α_b ' finnes fra (4:91).

Dersom en i stedet ønsker å finne \bar{n} direkte ved gitte verdier for α' , m , η og F, kan ikke dette foretas direkte analytisk, idet \bar{n} ikke kan løses eksplisitt fra (4:82) og (4:96). På datamaskin kan imidlertid dette foretas ved hjelp av en iterasjonsrutine. En går da ut i fra en antatt verdi for α_a (eller ρ_{Aa}). α_b beregnes fra (4:90), og \bar{n}_a og \bar{n}_b beregnes fra disse og fra m_a og m_b som er kjent. De beregnede verdier for \bar{n} settes inn i (4:82) som gir en ny verdi for α_a . Det kan vises at denne verdien ligger nærmere den riktige enn den opprinnelige, slik at rutinen vil konvergere. Dette fremgår også tydelig av beregningene (bilag 11). Ved å

gjennomføre rutinen et tilstrekkelig antall ganger, kan den ønskede nøyaktighet i α oppnås (f. eks. 10^{-5} relativt).

Når \bar{n} er funnet, kan også x beregnes fra likning (4:72). Ved konkurrerende vekst er en ikke så mye interessert i de absolutte verdier på \bar{n}_a og \bar{n}_b som forholdet \bar{n}_b / \bar{n}_a og hvordan dette (eller x) forandrer seg med tiden (omsetningen). Dersom $x \neq 3$ vil η forandre seg sammen med α , α' m og \bar{n} , mens F vil være konstant (forutsatt neglisjerbar agglomerering og groing). For å beregne hvordan x vil forandre seg med tiden, kan en foreta en numerisk integrasjon av (4:70). Med startverdier D_a^0 og D_b^0 og gitte verdier for hastighetskonstantene, ρ_w og F kan \bar{n}_b / \bar{n}_a beregnes etter metoden angitt ovenfor. dD_b/dD_a kan tilnærmet skrives $\Delta D_b / \Delta D_a$ der ΔD_a og ΔD_b er små tillegg i D_a og D_b . ΔD_a kan settes fast eller kan om ønskelig varieres for å oppnå en ønsket nøyaktighet, f.eks. ved bruk av Kutta-Mersons metode. En får:

$$\Delta D_b = \eta^2 \frac{\bar{n}_b}{\bar{n}_a} \Delta D_a \quad (4:98)$$

Verdiene for ΔD_a og ΔD_b legges til D_a og D_b , og det beregnes nye verdier for α' , m og η som gir nye verdier \bar{n}_a og \bar{n}_b osv. Verdien for x kan etter hvert trinn beregnes fra (4:72).

4.3.5 Grensetilfeller for x , behandling for $\bar{n} \ll 1$

Dersom $\alpha < 5 \cdot 10^{-2}$ er $\bar{n} = 0,5$ og $x = 0$ som nevnt før. Dette gjelder dersom det ikke foregår desorpsjon og reabsorpsjon av radikaler ($m=0$). I dette tilfelle vil en ha $\bar{n} = (\alpha / 2)^{\frac{1}{2}}$ for $\alpha > 1$ (likning 4:6) (Smith-Ewart, tilfelle 3). En får da:

$$\frac{\bar{n}_a}{\bar{n}_b} = \left(\frac{\alpha_a}{\alpha_b} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\eta^4 \right)^{\frac{1}{2}} = \eta^2 \quad (4:99)$$

$$(4:72) \text{ gir: } x = \frac{\log(\bar{n}_a / \bar{n}_b)}{\log \eta} = 2 \quad (4:100)$$

En verdi for $\bar{n} \gg 0,5$ gir derfor en konstant verdi for x lik 2, selv om \bar{n} kan variere i dette området, og uavhengig av η og F .

Dersom det foregår desorpsjon og reabsorpsjon kan en finne grenseverdien for x når $\bar{n} \ll 1$. En benytter da uttrykkene utviklet av Ugelstad et al. (2) gitt i punkt 4.2.3. Likninger tilsvarende (4:19), (4:20) og (4:21) settes opp for a- og b-partikler (semistasjonær tilstand):

$$\frac{dN_{1a}}{dt} = \rho_{Aa} \frac{N_{0a}}{N_a^w} + 2k_{da}N_{2a} - k_{da}N_{1a} - \rho_{Aa} \frac{N_{1a}}{N_a^w} = 0 \quad (4:101)$$

$$\frac{dN_{1b}}{dt} = \rho_{Ab} \frac{N_{0b}}{N_b^w} + 2k_{db}N_{2b} - k_{db}N_{1b} - \rho_{Ab} \frac{N_{1b}}{N_b^w} = 0 \quad (4:102)$$

$$\frac{dN_{2a}}{dt} = \rho_{Aa} \frac{N_{1a}}{N_a^w} - 2k_{da}N_{2a} - 2\frac{k_{tp}}{v_a}N_{2a} = 0 \quad (4:103)$$

$$\frac{dN_{2b}}{dt} = \rho_{Ab} \frac{N_{1b}}{N_b^w} - 2k_{db}N_{2b} - 2\frac{k_{tp}}{v_b}N_{2b} = 0 \quad (4:104)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \rho^w - \frac{4k_{tp}}{v_a}N_{2a} - \frac{4k_{tp}}{v_b}N_{2b} - 2k_{tw} \left(C_R^w \cdot \right)^2 \quad (4:105)$$

En eksakt løsning på ligningssettet skulle gi samme resultat som løsningen med Bessel-funksjoner i punkt 4.3.4 opp mot $\bar{n} = 0,5$, i alle fall for $\bar{n} < 0,1$. For $\bar{n} \ll 1$ kan en imidlertid sette:

$$N_a^w \gg N_{1a} \gg N_{2a}$$

og: $N_b^w \gg N_{1b} \gg N_{2b}$

Ligningene (4:101) og (4:102) gir da:

$$\rho_{Aa} = k_{da} N_{1a} \quad (4:106)$$

$$\rho_{Ab} = k_{db} N_{1b} \quad (4:107)$$

Benytter en samme avhengighet for ρ_A og k_d som før, får en fra (4:106), (4:107), (4:86), (4:87), (4:88) og (4:23):

$$\frac{\rho_{Aa}}{\rho_{Ab}} = \eta F = \frac{k_{da}}{k_{db}} \frac{N_{1a}}{N_{1b}} = \frac{r_a}{r_b} \frac{v_b}{v_a} \frac{\bar{n}_a}{\bar{n}_b} \frac{N_a^w}{N_b^w} = \frac{1}{\eta^2} \frac{\bar{n}_a}{\bar{n}_b} F \quad (4:108)$$

Altså: $\frac{\bar{n}_a}{\bar{n}_b} = \eta^3 \quad (4:109)$

Og: $x = \frac{\log \eta^3}{\log \eta} = 3 \quad (4:110)$

x blir altså igjen uavhengig av η og F .

\bar{n}_a (eller \bar{n}_b) kan en finne fra ligningssettet ovenfor på samme måte som Ugelstad et al. (4:102) og (4:104) gir sammen med (4:106) og (4:107):

$$N_{2a} = \frac{\rho_{Aa} N_{1a} / N_a^w}{2k_{da} + 2k_{tp} / v_a} = \frac{k_{da} N_{1a}^2 / N_a^w}{2k_{da} + 2k_{tp} / v_a} = \frac{N_{1a}^2 / N_a^w}{2 + 2m_a} \quad (4:111)$$

$$N_{2b} = \frac{N_{1b}^2 / N_b^w}{2 + 2m_b} \quad (4:112)$$

Ser en bort fra termineringen i vannfasen, kan en sette in N_{2a} og N_{2b} i ligning (4:105) som gir:

$$\rho^w = \frac{4k_{tp}}{v_a} \cdot \frac{N_a^w \bar{n}_a^2}{2 + 2m_a} + \frac{4k_{tp}}{v_b} \cdot \frac{N_b^w \bar{n}_b^2}{2 + 2m_b} \quad (4:113)$$

idet vi setter $\bar{n} = N_1/N^w$. Multiplikasjon av ligningen med $v_a/k_{tp}N_a^w$ gir:

$$\alpha_a' = \frac{2\bar{n}_a^2}{1 + 1/m_a} + \frac{2\bar{n}_b^2}{1 + 1/m_b} \frac{\eta^3}{F} \quad (4:114)$$

Da etter (4:107) $\bar{n}_b = \bar{n}_a/\eta^3$ får en:

$$\alpha_a' = \frac{2\bar{n}_a^2}{1 + 1/m_a} + \frac{2\bar{n}_a^2}{1 + 1/m_b} \frac{1}{\rho^3 F} \quad (4:115)$$

Og følgelig:

$$\bar{n}_a = \left[\frac{\alpha_a'}{\frac{2}{1 + 1/m_a} + \frac{2}{1 + 1/m_b} \cdot \frac{1}{\eta^3 F}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4:116)$$

Ved å sette inn størrelsene α_a' , m_a , m_b , η og F kan en om ønskelig få \bar{n}_a uttrykt ved ρ^w , k_{tp} , V_p osv. En ser straks at $\bar{n}_a \sim (\rho^w)^{1/2}$ og derfor også $\bar{n}_b \sim (\rho^w)^{1/2}$. For små m , $m \ll 1$, gjelder neppe $\bar{n} \ll 1$, mens en for store m får $1/m \ll 1$ slik at:

$$\bar{n}_a = \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha_a'}{1 + (1/\eta^3 F)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4:117)$$

$$\text{Dersom } \rho^3 F \ll 1 \text{ blir } \bar{n}_a = \left(\frac{1}{2} \eta^3 F \alpha_a' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4:118)$$

$$\text{mens for } \rho^3 F \gg 1 \text{ blir } \bar{n}_a = \left(\frac{1}{2} \alpha_a' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4:119)$$

I dette siste tilfellet er enten $N_a^w \gg N_b^w$ eller a er satt som store partikler slik at $D_a^3 \gg D_b^3$.

Tilfellet (4:119) er det samme som en får for høye m når en bare opererer med en slags partikler (grenselinjen på figur 3 for $m \gg 1$). Disse spesialtilfellene er av mindre interesse når det gjelder studiet av den konkurrerende veksten.

4.3.6 Forskjellige typer radikaler

I tilfelle av to partikkelstørrelser kan en også sette opp likninger når en skiller mellom monomer- og polymerradikaler slik som under punkt 4.2.4. Denne betraktningmåten vil være mer realistisk enn de som er benyttet foran, men ulempen er at en analytisk løsning av ligningssystemet blir svært vanskelig, om ikke umulig, iallfall når en ikke kan gå ut ifra at

$\bar{n} \ll 1$. En slik antagelse vil sannsynligvis ikke gi noe annet resultat enn allerede funnet ($x=3$), det interessante tilfellet er derfor om en får noen forskjell fra modellen med Bessel-funksjoner dersom $\bar{n} < 0,5$, mens $\bar{n} \ll 1$ ikke gjelder. En slik forskjell skulle ifølge Ugelstad være mulig fordi det ikke er sikkert at forholdet mellom monomer- og polymerradikaler er det samme i store og små partikler. Ligningssystemet lar seg kun løse på datamaskin. Systemet tilsvarende likningene (4:36) - (4:40) satt opp for a- og b-partikler separat, idet ρ_A erstattes med ρ_{Aa} og ρ_{Ab} og k_{dm} med k_{dma} og k_{dmb} . Resten av konstantene er de samme for begge partikkelstørrelser. En benytter igjen likningene (4:26) og (4:84) ($k_d = 4\pi D_p r / v$ og $\rho_{Aa} / \rho_{Ab} = \eta F$). Når en ser bort fra termineringen i vannfasen får ligning (4:41) form tilsvarende (4:105):

$$\begin{aligned} \frac{dn_t}{dt} = \rho^w - \frac{4k_t}{v_a} N_{2pa} - \frac{2k_t'}{v_a} N_{pma} - \frac{4k_t''}{v_a} N_{2ma} \\ - \frac{4k_t}{v_b} N_{2pb} - \frac{2k_t'}{v_b} N_{pmb} - \frac{4k_t''}{v_b} N_{2mb} \end{aligned} \quad (4:120)$$

En har altså 11 likninger med 11 ukjente. De ukjente er: N_{1ma} , N_{2ma} , N_{1pa} , N_{2pa} , N_{pma} , N_{1mb} , N_{2mb} , N_{1pb} , N_{2pb} , N_{pmb} og ρ_{Aa} , idet ρ_{Ab} er gitt ved ρ_{Aa} og η . Dessuten er N_a^w og F gitt ved siden av verdier for alle konstantene. Løsning av ligningssystemet er programmert for datamaskin av Lervik (15) i samråd med forfatteren. Her benyttes metoden med Bessel-funksjoner beskrevet i punkt 4.3.4 til å beregne en verdi for ρ_{Aa} nær den riktige. Denne settes så inn i ligningssystemet, og dette blir da lineært i alle N_j . Til å løse N_j benytter en 10 av likningene, mens en som inneholder ρ_{Aa} ikke benyttes. Den siste likningen løses mhp. ρ_{Aa} og alle N_j som denne inneholder settes inn. Den ρ_{Aa} som da finnes, settes på nytt inn i resten av ligningssystemet, og rutinen gjentas. Rutinen vil ved konvergens gi verdiene for N_j og ρ_{Aa} med den ønskede nøyaktighet. \bar{n}_a og \bar{n}_b kan da beregnes:

$$\bar{n}_a = (N_{1ma} + 2N_{2ma} + N_{1pa} + 2N_{2pa} + 2N_{mpa}) / N_a^w \quad (4:121)$$

$$\bar{n}_b = (N_{1mb} + 2N_{2mb} + N_{1pb} + 2N_{2pb} + 2N_{mpb}) / N_b^w \quad (4:122)$$

x kan beregnes etter den før beskrevne likning (4:72) og likning (4:70) kan integreres numerisk etter metoden beskrevet punkt 4.3.4 (samme datamaskinprogram).

4.4 Diffusjonsmodellen

Idet foregående er hastigheten av absorpsjon og desorpsjon (radikaler p. tidsenhet) forutsatt å være proporsjonal med partikkelradien r og med konsentrasjonen av radikaler i vannfasen C_R^w , resp i partiklene, n/v . Det skal her gis en beregning hastigheten, særlig for absorpsjonen, ut fra de matematiske sammenhenger som gjelder for et slikt system.

For transport inn i en kule av en diffunderende komponent A gjennom et stasjonært medium B gjelder ligningen:

$$\dot{N}_A = -D_{AB} 4\pi R^2 C \left. \frac{dx_A}{dr} \right|_{R=R} \quad (\text{mol/s}) \quad (4:123)$$

D_{AB} - diffusivitet av A i B (m^2/s)

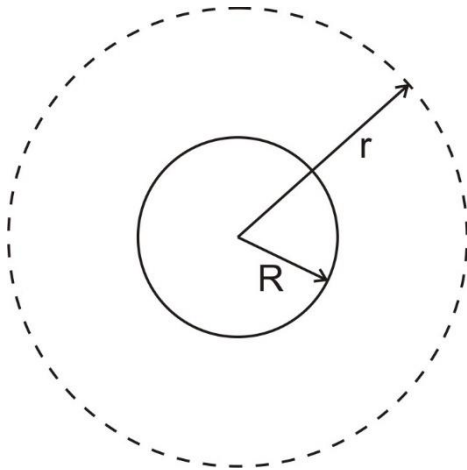
R - partikkelradius (m)

r - radius til den kuleflaten som betraktes (utenfor partikkelen, se fig. 7) (m)

C - total konsentrasjon av A og B (mol/m^3)

x_A - molbrøk av A

$\frac{dx_A}{dr}$ - gradient i overflaten på molbrøkbasis (m^{-1})



Figur 7.

Den modellen som betraktes.

Oppgaven er derfor å bestemme $\frac{dx_A}{dr} = f(r)$

For stasjonær diffusjon gjelder ifølge (6) i kulekoordinater:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{CD_{AB}}{1-x_A} \cdot \frac{dx_A}{dr} \right) = 0 \quad (4:124)$$

Dette gir ved to gangers integrasjon:

$$1) \frac{r^2}{dr} \frac{dx_A}{1-x_A} = K_1 \quad (4:125)$$

$$2) \ln(1-x_A) = K_1 \frac{1}{r} + K_2 \quad (4:126)$$

idet C D_{AB} er trukket inn i K₁. K₁ og K₂ er integrasjonskonstanter som må bestemmes ut ifra grensebetingelser:

$$r = \infty \text{ gir } x_A = x_{Aw} \quad (4:127)$$

$$r = R \text{ gir } x_A = x_{AR} \quad (4:128)$$

x_{Aw} tilsvarer molbrøk initiator i vannfasen og x_{AR} er tilsvarende molbrøk ved overflaten av partikkelen. Dette gir:

$$K_2 = \ln(1-x_{Aw}) \quad (4:129)$$

$$K_1 = R \ln\left(\frac{1-x_{AR}}{1-x_{Aw}}\right) \quad (4:130)$$

Innsatt i (4:126) får en:

$$\ln(1-x_A) = \frac{R}{r} \ln\left(\frac{1-x_{AR}}{1-x_{Aw}}\right) + \ln(1-x_{Aw}) \quad (4:131)$$

$$\text{Altså: } \frac{1-x_A}{1-x_{Aw}} = \left(\frac{1-x_{AR}}{1-x_{Aw}}\right)^{\frac{R}{r}} \quad (4:132)$$

Dette uttrykket gir en molbrøkprofil fra vannfasen r=∞ til partikkeloverflaten r=R. x_A må deriveres for å finne $\left. \frac{dx}{dr} \right|_{r=R}$:

$$\frac{dx_A}{dr} = -(1-x_{Aw}) \left(\frac{1-x_{AR}}{1-x_{Aw}}\right)^{\frac{R}{r}} \ln\left(\frac{1-x_{AR}}{1-x_{Aw}}\right) \cdot \left(-\frac{R}{r^2}\right) \quad (4:133)$$

Nå er x_{AR} og x_{Aw} svært små, idet x_{Aw} er av størrelsesorden 10⁻⁴ (konsentrasjonen av vann i vann er 55,5 mol/L, og av initiator mellom 10⁻² og 10⁻⁴ mol/L). En kan så skrive:

$$\ln\left(\frac{1-x_{AR}}{1-x_{Aw}}\right) = \ln\left(\frac{1-x_{Aw} + x_{Aw} - x_{AR}}{1-x_{Aw}}\right) = \ln\left(1 + \frac{x_{Aw} - x_{AR}}{1-x_{Aw}}\right) \approx x_{Aw} - x_{AR} \quad (4:134)$$

idet allment $\ln(1+\varepsilon) \approx \varepsilon$ for små ε ($\varepsilon < 10^{-2}$) og x_{Aw} kan sløyfes i forhold til 1.

(4:131) gir da:

$$\frac{dx_A}{dr} = \frac{R}{r^2} (x_{Aw} - x_{AR}) \quad (4:135)$$

for $r=R$ blir $\left. \frac{dx_A}{dr} \right|_{r=R} = \frac{1}{R} (x_{Aw} - x_{AR}) \quad (4:136)$

(4:123) gir da:

$$\dot{N}_A = -D_{AB} 4\pi R C (x_{Aw} - x_{AR}) = \underline{-D_{AB} 4\pi R (C_{Aw} - C_{AR})} \quad (4:137)$$

(Negativt fortegn p eg.a at diffusjonen er motsatt rettet koordinatsystemet)

C_A er konsentrasjon av A (mol/m³)

\dot{N}_A er altså proporsjonal med partikkelradien og $C_{Aw} - C_{AR}$.

En forutsetning for at \dot{N}_A (ρ_A) skal være proporsjonal med $C_{Aw} = (C_R^w)$ er at $C_{Aw} \gg C_{AR}$ dvs. at konsentrasjonen av radikaler ved overflaten av partikkelen er svært liten. Dessuten må grensebetingelsen $x_A = x_{Aw}$ når $r = \infty$ være oppfylte. Dette forutsetter at det ikke er noen mekanisk blanding i systemet for $R < r < \infty$, noe som virker urealistisk. Ligning (4:137) kan derfor bare være tilnærmet riktig. Dersom en setter $x_A = x_{Aw}$ for $r = R_1 > R$ vil en på analog måte som ovenfor få følgende uttrykk:

$$\dot{N}_A = -D_{AB} 4\pi R \frac{R_1}{R_1 - R} (C_{Aw} - C_{AR}) \quad (4:138)$$

som gir (4:137) når $R \rightarrow \infty$. Dersom $R_1 \rightarrow R$ vil ikke lenger absorpsjonshastigheten være diffusjonsbestemt, men vil være kollisjonsbestemt og proporsjonal med R^2 . Det hele er derfor avhengig av blandingen i systemet og av antallet og størrelsen av partiklene. Det er imidlertid ikke sikkert at blandingen i systemet vil være så effektiv at f.eks. røreintensiteten har betydning for absorpsjonshastigheten (en opererer med små Reynoldstall p. g. a. svært liten partikkeldiameter). Muligheten er imidlertid til stede for at partiklene skal komme så nær hverandre at den direkte overgangen av et radikal kan få betydning. Selv om ikke $R_1 \gg R$ kan en imidlertid få at $\dot{N}_A \sim R$. Setter en: $R_1 - R = \Delta$, får en:

$$\frac{R_1}{R_1 - R} = \frac{R + \Delta}{\Delta} = \frac{R}{\Delta} + 1 \quad (4:139)$$

Dersom $\Delta \sim R$ vil R/Δ være konstant, og $\dot{N}_A \sim R$. Er $\Delta = \text{konstant}$ vil $(R/\Delta) + 1$ være avhengig av R_1 og avhengigheten vil variere med størrelsen av Δ . For $\Delta \ll R$ vil $(R/\Delta) \gg 1$ og absorpsjonen proporsjonal med overflaten.

Dersom dette er tilfelle vil uttrykkene for ρ_{Aa} og ρ_{Ab} bli annerledes. (4:75) vil forandres til:

$$\rho_{Aa} = \frac{r_a^2 N_a^w}{r_a^2 N_a^w + r_b^2 N_b^w} \rho_A = \frac{\eta^2 F}{\eta^2 F + 1} \rho_A \quad (4:140)$$

(4:76) vil forandres tilsvarende, slik at:

$$\frac{\rho_{Aa}}{\rho_{Ab}} = \eta^2 F \quad (4:141)$$

$$\text{som gir: } \alpha_b = \alpha_a \frac{\rho_{Ab}}{\rho_{Aa}} \frac{v_b}{v_a} \frac{N_a^w}{N_b^w} = \alpha_a \frac{1}{\eta^5} \quad (4:142)$$

(4:82) vil også forandres tilsvarende (4:75). Uttrykkene for α_b og m_b blir de samme idet desorpsjonshastigheten fremdeles antas å være proporsjonal med radien. Dersom denne også er proporsjonal med overflaten slik som antatt av Smith og Ewart (13) blir m_b :

$$m_b = m_a \frac{r_b^2}{r_a^2} = m_a \frac{1}{\eta^2} \quad (4:143)$$

Når $m = 0$ vil $\bar{n} = (\alpha/2)^{1/2}$ for $\alpha > 1$ etter ligning (4:6) og en får da:

$$\frac{\bar{n}_a}{\bar{n}_b} = \left(\frac{\alpha_a}{\alpha_b} \right)^{1/2} = (\eta^5)^{1/2} = \eta^{2,5} \quad (4:144)$$

$$\text{og } x = \frac{\log(\bar{n}_a / \bar{n}_b)}{\log \eta} = 2,5 \quad (4:145)$$

Når $m > 0$ og $\bar{n} \ll 1$ blir ifølge (4:108):

$$\frac{\rho_{Aa}}{\rho_{Ab}} = \frac{1}{\eta^2} \frac{\bar{n}_a}{\bar{n}_b} F = \eta^2 F \quad (4:146)$$

$$\text{Slik at: } \frac{\bar{n}_a}{\bar{n}_b} = \eta^4 \quad (4:147)$$

$$\text{og } x = \frac{\log(\bar{n}_a / \bar{n}_b)}{\log \eta} = 4 \quad (4:148)$$

Dersom $k_d \sim r^2/v$ får en på samme måte:

$$\frac{\rho_{Aa}}{\rho_{Ab}} = \frac{r_a^2}{r_b^2} \frac{v_b}{v_a} \frac{\bar{n}_a}{\bar{n}_b} \frac{N_a^w}{N_b^w} = \frac{1}{\eta} \frac{\bar{n}_a}{\bar{n}_b} F = \eta^2 F \quad (4:149)$$

$$\frac{\bar{n}_a}{\bar{n}_b} = \eta^3 \quad \text{og } \underline{x = 3} \quad (4:150)$$

Grenseverdien for x blir altså lik 3 når bare proporsjonaliteten for hastighetene av absorpsjon og desorpsjon er den samme (med r eller r^2). x kan beregnes for alle verdier av \bar{n} ved å

benytte metoden beskrevet i punkt 4.3.4 (Besselfunksjoner). Denne kan også benyttes uten videre når $\rho_A \sim r^2$, idet en benytter (4:140) og (4:142) i stedet for (4:77) og (4:90). Dersom desorpsjonshastigheten er proporsjonal med overflaten må uttrykket for k_{da} i (4:87) og k_{db} i (4:88) forandres, slik at $k_d \sim r^2/v$. En får da en annen konstant i stedet for $4\pi D_p$, og denne er ikke kjent (den kan evt. bestemmes fra eksperimentelle data). I følge Ugelstad passer $k_d \sim r^2/v$ ikke med de eksperimentelle data for totalhastigheten ved vanlig emulsjonspolymerisasjon, mens avhengigheten av ρ_A der ikke har betydning (bare en partikkelstørrelse).

4.5 Prinsipper for eksperimentell utførelse

4.5.1 Monodisperse latexer

I forsøk med konkurrerende vekst skal det ifølge Vanderhoff og Bradford (5) benyttes to ulike seedlatexer med noenlunde liten spredning, slik at fordelingskurvene ikke i noe tilfelle vil overlappe, verken i starten av reaksjonen eller i løpet av denne. Bestemmelse av midlere partikkeldiameter for hver størrelse ville ellers bli usikker. Fordelingene bør heller ikke være for brede, idet nøyaktigheten i de midlere diameterne vil bli mindre jo bredere fordelingen er (det må i så fall måles flere partikler), dessuten vil det kunne oppstå usikkerhet pga. stor forskjell på de ulike middeldiameterne (se punkt 4.5.3). Fordelingskurvene bør derfor være så smale som mulig.

Når det gjelder fremstilling av monodispers seed, kan det ut ifra Smith og Ewarts teori beregnes hvilken innflytelse de ulike variabler som konsentrasjon av emulgator, initiator og monomer og temperatur vil ha på fordelingen. En går da ut ifra ligning (4:11) og de ligninger som er benyttet til utledning av denne. En slik beregning er foretatt av Gerrens (7) og skal ikke gjengis her. Det er først og fremst type og konsentrasjon av emulgator som har betydning for fordelingen, idet økende mengde emulgator gir bredere fordeling (ved siden av flere partikler). I følge Gerrens vil bredden av fordelingskurven avta (spredningen avtar) når antall partikler som initieres i trinn I avtar. For å fremstille monodispers latex skulle en da bruke en lav startkonsentrasjon av en emulgator som gir få partikler (få miceller). En slik emulgator er f.eks. natriumoktylsulfat ($C_8H_{17}SO_4Na$). Løseligheten av denne i vann er forholdsvis høy (høy kritisk micellekonsentrasjon) og den gir små miceller. I følge Gerrens skulle også spredningen avta med økende initiatorkonsentrasjon, men innvirkningen er liten. Ugelstad et al. har funnet at initiatorkonsentrasjonen ikke har noen innvirkning på antall partikler som dannes i trinn I (punkt 4.2.1.), da skulle heller ikke fordelingsfunksjonen forandres vesentlig.

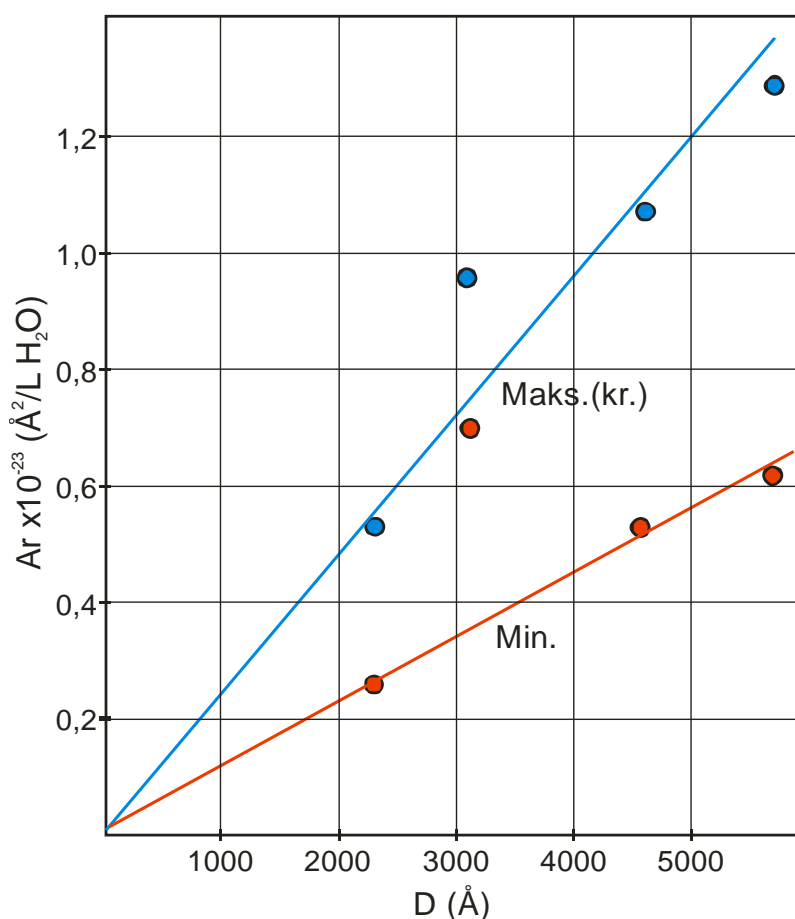
Selv om ikke Smith og Ewarts teori gjelder for vinylklorid, skulle en kunne vente en lignende effekt når det gjelder betydningen av emulgatormengden. Vanderhoff et al. Benyttet en standard polystyren latex (Dow) i sine forsøk, og fremstillingsmetoden er ikke gitt. Gatta et al. (6) benyttet seg av monodisperse PVC-latexer i sine forsøk med nydannelse, men oppgir kun at latexene ble fremstilt i følge en velkjent batchprosedyre. Deres største partikler hadde en midlere diameter på 4200 Å med en spredning på 120 Å, og partikkeltallet var $1,0 \cdot 10^{16}$ pr. L vann.

Resultatene fra forsøkene med konkurrerende vekst vil også vise hvordan en kan vente at fordelingskurven vil forandre seg ved vanlig polymerisasjon (se også punkt 4.3.1).

4.5.2 Latexmengder i seedforsøk, nydannelse

Vanderhoff et al. benyttet svært få partikler i sine seedforsøk ($2 \cdot 10^{13}$ - $2 \cdot 10^{15}$ pr. L vann), men fikk ingen nydannelse når ingen ekstra emulgator ble tilsatt. Nydannelse ved seedforsøk med vinylklorid er studert av Gatta et al. (6). De viste at det er nødvendig med en viss mengde seed tilstede i starten av reaksjonen for ikke å få dannet nye partikler, og at denne mengden er avhengig av partikkel størrelsen.

For ulike partikkelstørrelser fant de områder der vekstforholdene varierte, slik at ved partikkeltall over områdene fikk de ingen nydannelse. Områdene ble gitt ved partikkel overflaten og det tilhørende partikkeltall. Deres verdier for overflaten er avsatt i figur 8. De oppgav ikke dekningsgraden med emulgator ved start, bare at den var under 100 %. Emulgator var Empicol Ser (Marchon Italiana) som inneholder 88% natrium laurylsulfat ($C_{12}H_{25}SO_4Na$).



Figur 8. Område der nydannelse av partikler ved seedpolymerisasjon av vinylklorid varierer. Verdier fra Gatta et al. (6).

De antok at nydannelsen skyldtes at vinylklorid er noe løselig i vann, slik at polymerisasjon kan starte i vannfasen ved initiering av oppløst monomer med radikaler. Disse voksende radikalene antok de kan absorberes av partikler, og denne absorpsjonen vil gå raskere jo flere partikler som er tilstede, slik at over et visst partikkeltall vil slike radikaler absorberes fullstendig, og en vil ikke få noen nydannelse. Ved lave partikkel tall kan imidlertid de voksende radikalene absorbere emulgator og nye partikler dannes. De satte først absorpsjonshastigheten proporsjonal med partiklenes totale overflate, mens de så satte absorpsjonshastigheten pr. overflateenhet omvendt proporsjonal med radien, slik at den reelle absorpsjonshastigheten blir proporsjonal med radien. Den kritiske størrelsen for nydannelse blir derfor $N^w r$, noe figur 8 tyder på. Grenseverdiene for overflaten som funksjon av diameteren kan tilnærmet sies å ligge på en rett linje gjennom origo, slik at:

$$N^w r^2 \sim r, \quad \text{altså } N^w r = \text{konstant} \quad (4:151)$$

Dette gir en god indikasjon på at absorpsjonshastigheten er proporsjonal med radien som funnet i punkt 4.4. Punktene på figur 8 er imidlertid for få og for spredt til å kunne gi noe pålitelig resultat. Den kritiske verdi for $N^w r$ skulle etter dette være $(N^w r)_{kr.} = 3,8 \cdot 10^{18} \text{ \AA/L H}_2\text{O}$. Det er mulig at denne verdien vil variere med emulgatordekningen, og denne er som nevnt ikke oppgitt. En bør i alle fall operere med verdier på $N^w r$ som ligger godt over denne verdien dersom en skal være sikker på å unngå nydannelse. Gatta et al. mener også at årsaken til at seedforsøk med styren ikke gir nydannelse med langt lavere verdier for $N^w r$ er at styren er mye mindre løselig i vann enn vinylklorid, slik at det ikke så lett dannes voksende radikaler i vannfasen. For vinylklorid fant de også at monomer/polymerforholdet ikke hadde betydning for nydannelsen.

4.5.3 Midlere diameter, partikkeltall

Når en skal måle midlere diameter på latexpartikler må en benytte et antall diskrete intervaller for måltallet. Størrelsen av disse bestemmes av målenøyaktigheten, idet en stor nøyaktighet vil gi et stort antall intervaller. Det er vanlig å måle diameterne på bilder tatt med elektronmikroskop. Forstørrelsen på bildene og måleapparaturens konstruksjon vil da bestemme bredden på måleintervallene. Beregningen av midlere diameter kan da foretas på flere måter etter som hva slags middeltall en ønsker. De mest brukte middeltall er følgende:

Midlere nummer diameter:

$$\bar{D}_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad (4:152)$$

Denne kan kun brukes for uniforme latexpartikler

$$\sum \equiv \sum_{i=1}^{n_1} \text{ der } n_1 \text{ er antall måle måleintervaller}$$

N_i - antall partikler med diameter D_i

Midlere volum diameter:

$$\bar{D}_v = \left[\frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i} \right]^{1/3} \quad (4:153)$$

Dette er den vanlig gjeldende diameteren for heterodisperse partikler, idet den tilsvarer diameteren på en latexpartikkel som har vekt lik den midlere nummer partikkelvekt:

$$\bar{W}_n = \frac{\sum N_i W_i}{\sum N_i} \quad (4:154)$$

$W_i = v_i d$ - vekt av partikkel i

d - spesifikk vekt

Midlere vekt diameter:

$$\bar{D}_w = \left[\frac{\sum N_i D_i^6}{\sum N_i D_i^3} \right]^{1/3} \quad (4:155)$$

\bar{D}_w er den gjennomsnittlige diameter for en partikkel som har vekt lik den midlere vekt partikkelvekt:

$$\bar{W}_w = \frac{\sum N_i W_i^2}{\sum N_i W_i} \quad (4:156)$$

Midlere overflate diameter:

$$\bar{D}_{ar} = \frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2} \quad (4:157)$$

Dette er diameteren som finnes ved såpetitrering (punkt 4.5.4). Vanligvis vil en ha:

$$\bar{D}_n \leq \bar{D}_v \leq \bar{D}_{ar} \leq \bar{D}_w \quad (4:158)$$

Dersom latexen består av partikler med bare en diameter, vil alle de midlere diameterne være like. Som et mål for heterodispersiteten kan en benytte forholdet \bar{D}_n / \bar{D}_v som vil være mindre enn 1 for heterodisperse latexer. I stedet kan en bruke spredningen på \bar{D}_n . Denne er gitt som:

$$\sigma = \left[\frac{\sum N_i (D_i - \bar{D}_n)^2}{\sum N_i} \right]^{1/2} \quad (4:159)$$

$$= \left[\frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i} - \bar{D}_w^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4:160)$$

Spredningen vil være uavhengig av bredden på måleintervallene (forutsatt usikkerhet i σ lik 0, idet denne vil øke med bredden på måleintervallene når antall partikler er det samme).

Fordelingskurven får en ved å avsette antall partikler i hvert intervall som funksjon av intervallets (midlere) diameter. For å kunne sammenlikne fordelingskurver må samme antall partikler benyttes, dvs. som ordinat brukes oftest % av det totale antall. En får da et stolpediagram (histogram) (stolpenes bredde er lik intervallbredden), og fordelingskurven trekkes som en glatt kurve slik at arealet under kurven i hvert intervall blir lik arealet av den resp. stolpe, (arealet under kurven blir 100% • intervallbredden). Kurver som er tegnet med forskjellig intervallbredde kan ikke uten videre sammenliknes, men må omregnes slik at arealet under kurven blir det samme. En ser også at høyden på kurven vil øke med intervallbredden, idet grenseverdiene er 100 % når alle partiklene ligger i ett intervall og 0 når antall intervaller er lik ∞ .

Når en kjenner \bar{D}_v og omsetningen P_t (gPVC/L H₂O) på latexen, kan en regne ut partikkel tallet N_w (part./L H₂O).

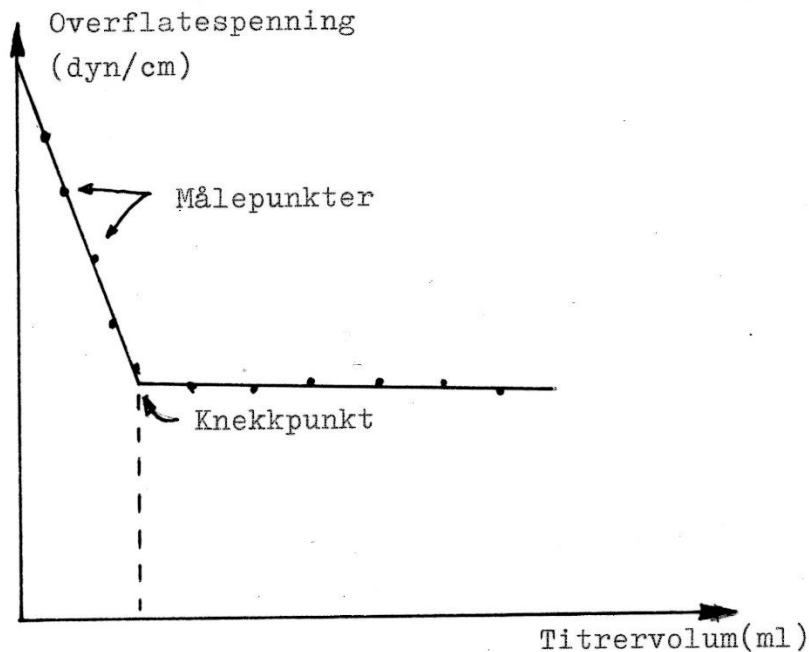
En har:

$$N_w \frac{\pi}{6} \bar{D}_v^3 d = P_t \quad (4:161)$$

$$\text{Altså: } N_w = \frac{6P_t}{\pi d \bar{D}_v^3} \quad (4:162)$$

$$(d [=] \text{ g/cm}^3)$$

For å beregne midlere diameter kan en også benytte såpetitrering. Denne baserer seg på at partiklene kan adsorbere emulgator (såpe) til de er 100 % dekket. Ytterligere tilsatt emulgator vil deretter løses i vannet og vil danne miceller når konsentrasjonen overstiger den kritiske micellekonsentrasjonen. Dersom en kjenner latexens innhold av polymer og emulgator, kan en fra totalt adsorbent emulgator bestemme overflaten, og dermed midlere overflate diameter. Dette forutsetter at en kjenner den overflaten et emulgatormolekyl opptar, a_s . Titrerendepunktet er nådd ved den kritiske micellekonsentrasjonen, og dette kan måles på flere måter; ved måling av overflatespenning, måling av ledningsevne eller oppløsning av fluorescerende stoffer eller pigmenter. Måling av overflatespenning (benyttet her) baserer seg på at overflatespenningen på latexen vil avta raskt og lineært med økende dekning av emulgator inntil c.m.c. er nådd, deretter vil den bare forandres langsomt. Ved å tegne en kurve for overflatespenning som funksjon av titrervolum, kan dette s.k. knekkpunktet lett bestemmes som vist i figur 9.



Figur 9. Eksempel på titerkurve ved såpetitering.

Når en kjenner emulgatormengden i knekkpunktet må en trekke fra den kritiske micellekonsentrasjonen. Denne finnes ved å foreta to eller flere titreringer av samme prøve ved ulike fortyndinger, slik at total emulgatormengde ved knekkpunktet blir forskjellig. Ved å tegne opp en kurve (rett linje) for emulgatormengden som funksjon av polymerinnholdet i latexen (ved knekkpunktet) får en c.m.c. ved å ekstrapolere kurven til null polymerinnhold. Linjens vinkelkoeffisient gir da mengde emulgator pr. gram polymer, S_a (mol/g). Titrerløsningen og latexen blir tilsatt salt (NaCl) for at c.m.c. skal bli så liten som mulig (ioneffekt).

Midlere overflatediameter kan beregnes fra:

$$\bar{D}_{ar} = \frac{6}{d \cdot a_s \cdot S_a} \quad (4:163)$$

For PVC ($d = 1,41 \text{ g/cm}^3$) gir dette:

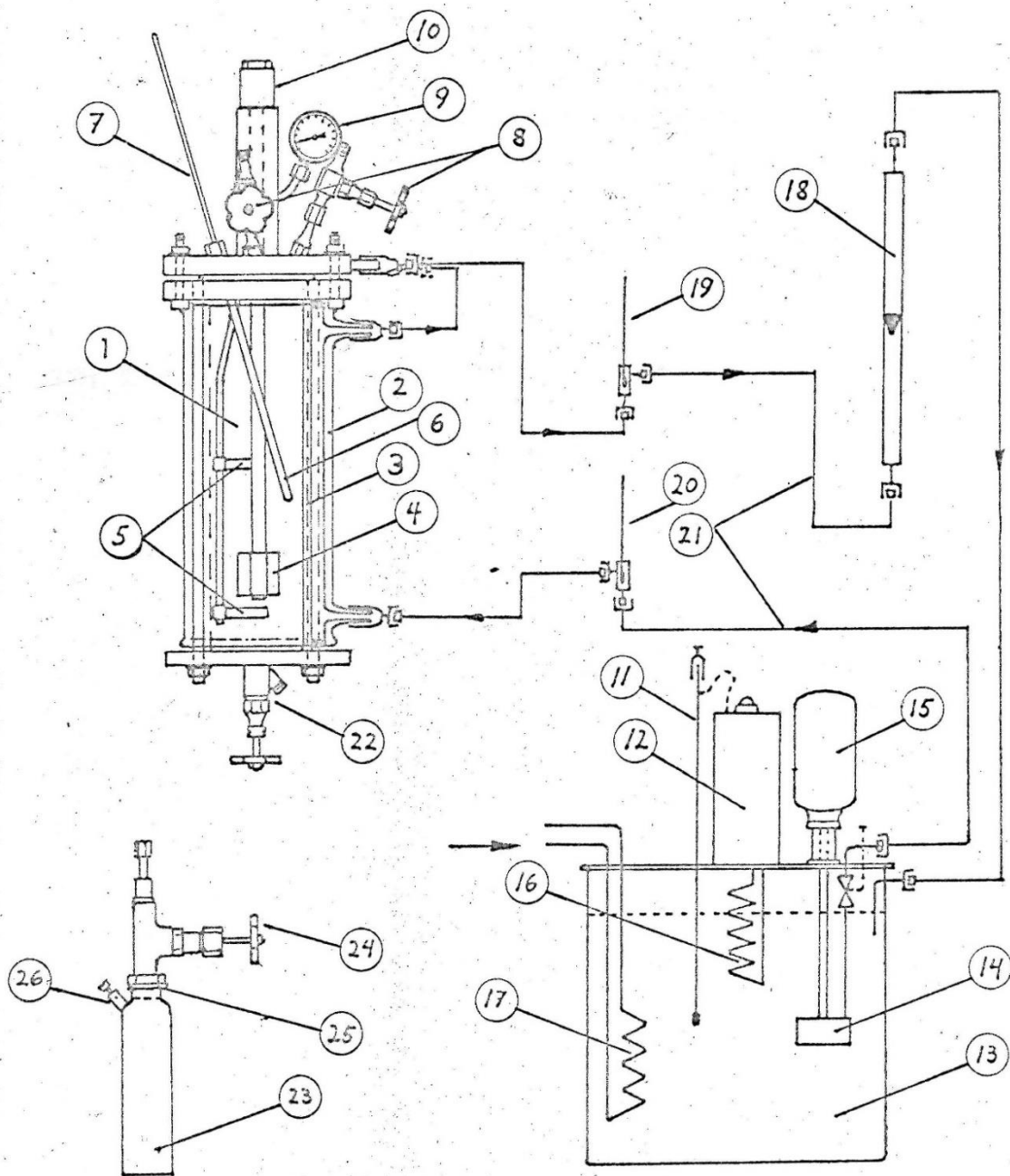
$$\bar{D}_{ar} = \frac{7,11}{a_s \cdot S_a} \text{ (Å)} \quad (4:164)$$

når: a_s [=] Å²/molekyl

S_a [=] mol/g PVC

5 Apparat

Alle polymerisasjoner ble utført i en 1,5 liters glassautoklav (Ingenieurbureau, SFS, Zürich, Sveits) utstyrt med kappe for termostatregulert sirkulasjonsvann, bladrorer og strømbrytere, manometer, termometer og kraner for tilsats av væske og gass og prøvetaking. Autoklaven med tilhørende utstyr og væskekretsloop er vist i figur 10, mens figur 11 er et fotografi av autoklaven ferdig oppmontert. (Bildet viser autoklaven med turbinrorer, mens det i forsøkene som nevnt ble benyttet bladrorer med 2 blad, ca. 35 x 15 mm).



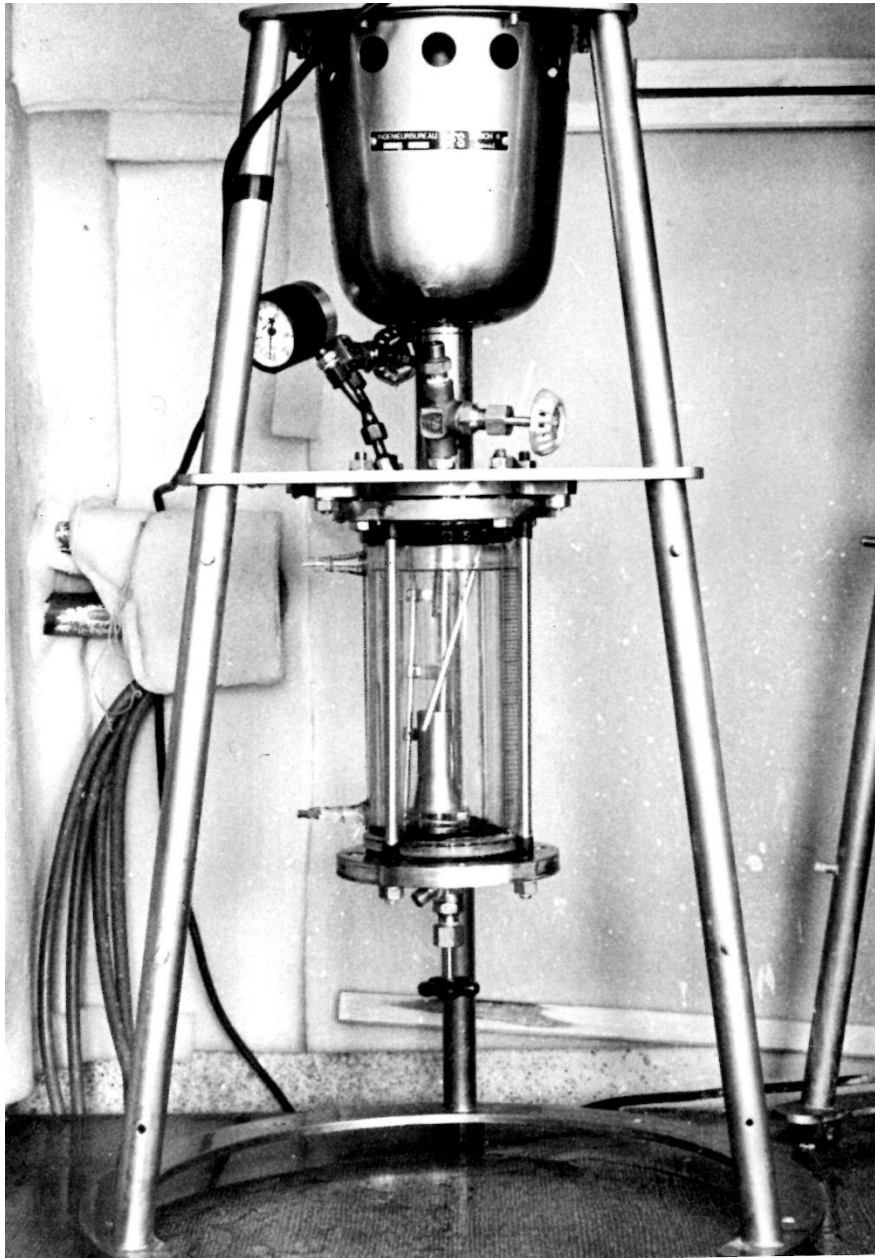
Figur 10. Autoklav med væskekretsloop og trykkflaske for uttak av prøver.

Tegnforklaring til figur 10

1. Autoklav
2. Ytterkappe
3. Innerkappe
4. Bladrører
5. Strømbrytere
6. Termometerlomme, kan skrus av for tilsats av faste stoffer
7. Termometer, 0 - 100° C, $\pm 0,1$ °C
8. Kraner for tilsats av væsker og gass og for utslipp av gass
9. Manometer, +1 - 16 ato
10. Sylinder for medfølger til magnet (montert til røreraksel)
11. Kontakttermometer
12. Termostat
13. Termostatbad (vann)
14. Sentrifugalpumpe (neddykket)
15. Pumpemotor
16. Varmespiral (elektrisk)
17. Kjølespiral (kaldt vann)
18. Rotameter
19. Termometer for sirkulasjonsvann fra autoklav
20. Termometer for sirkulasjonsvann til autoklav
21. Gummislanger
22. Kran for uttak av prøver
23. Trykkflaske for uttak av prøver til mikroskopering
24. Kran på trykkflasken
25. Pakning av PTFE
26. Ventil for utslipp av vinylklorid (manuell regulering med skrue)

Kraftoverføringen til rørerer skjer ved hjelp av en magnet som roterer rundt sylindere 10 og en medfølger inne i sylindere som rørerakselen er montert til. Autoklaven kan derfor holdes helt tett under forsøkene. Foran autoklaven var det under forsøkene påskrudd en beskyttelsesplate av stål. Vinylklorid ble tilsatt fra en 1,5 l trykkflaske av stål som ble fylt fra en trykkflaske med vinyl klorid levert fra Norsk Hydro. Tilsatsen foregikk ved at trykkflasken ble varmet opp i varmt vann (60-70°C) og deretter skrudd fast til en av kranene 8 på autoklaven ved hjelp av en overgang.

Initiator ble tilsatt oppløst i vann fra en spesialkonstruert trykkflaske som er vist på figur 12. (Se forøvrig punkt 6.1). Vannet som initiatoren ble oppløst i ble tilsatt mot nitrogentrykk ved hjelp av en gradert erlenmeyerkolbe med et spesielt hanearrangement . Se figur 12.

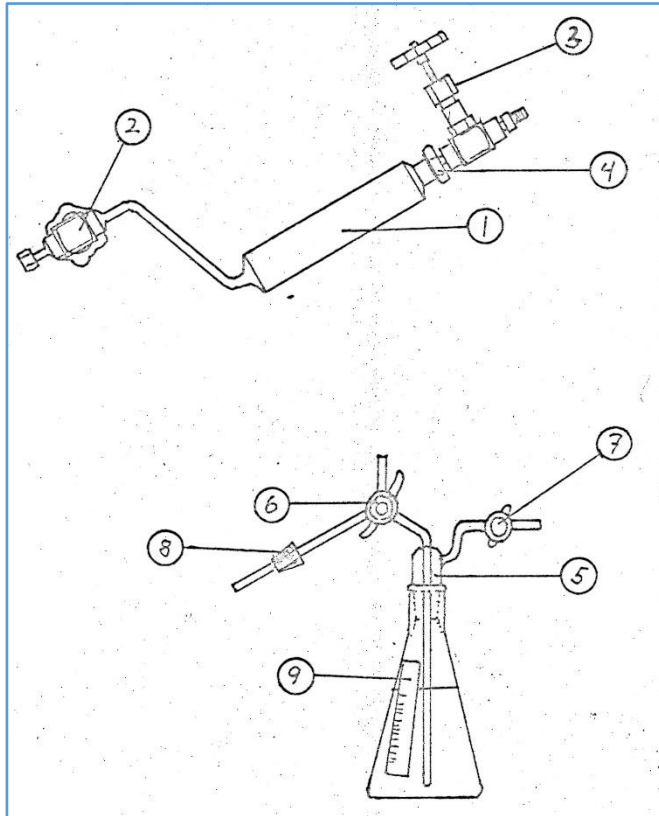


Figur 11. Ferdig oppsatt autoklav, ikke tilkoblet slanger for sirkulasjonsvann

Til mikroskoperingen ble benyttet et elektronmikroskop type Siemens, Elmiskop I (nr. 207). Bildene, som ble tatt på fotografiske plater, ble forstørret og kopiert ved hjelp av et vanlig forstørrelsesapparat.

Til partikkelmålingen ble benyttet en halvautomatisk optisk-elektronisk partikkelstørrelsesanalysator, Zeiss TGZ 3. Målingen skjer her ved sammenlikning av partikkelbildene med en sirkulær lysfleck. Diameteren på denne kan i dette tilfelle varieres kontinuerlig fra ca. 1 til ca. 10 mm, samtidig som den er delt inn i 48 diskrete områder (intervaller). En måling

registreres automatisk i et telleverk tilsvarende det område diameteren ligger innenfor. Samtidig merkes den målte partikkelen slik at samme partikkel ikke måles flere ganger.



Figur 12. Trykkflaske for tilsats av initiator (øverst) og kolbe for tilsats av vann (nederst).

1. Stålsylinder
2. og
3. Kraner
4. Fraskrubar del (sammen med kran 3)
5. Glasskork (slip) med påsatte rør
6. 3-veis hane
7. Vanlig glasshane
8. Gummikork
9. Skala for avlesning av volumet

Til målingen av overflatespenning ved såpetitrering (punkt 6.4.3) ble det brukt et tensiometer, type Krüss K8600E. Instrumentet er basert på Du Noüy ring-metoden, og overflatespenningen avleses direkte i dyn/cm.

6 Utførelse

6.1 Fremstilling av seed

6.1.1 Polymerisasjon

Fremgangsmåten ved preparering av seed var som ved en vanlig polymerisasjon, beskrevet av Ugelstad et al. (2). Det vil likevel bli gitt en nøye beskrivelse her. Når det gjelder resepter og forsøksbetingelser, se punkt 6.3.

Autoklaven (figur 10 og 11) ble fylt med den fastsatte mengde redestillert vann (700 eller 1000 ml) gjennom åpningen til termometerlommen, som ble fjernet. Den ble så evakuert ved hjelp av en vannstrålepumpe, og 60 ml vann ble dampet av under røring og oppvarming (250 rpm, 30 - 40° C). På denne måten ble oppløst oksygen i vannet fjernet, noe som ellers vil virke som inhibitor på reaksjonen. Avlesningen av volumet skjedde ved hjelp av en skala på autoklaven (20 ml/delstrek). Ved slutten av avdampingen ble autoklaven fylt med nitrogen, vakuumpumpen ble avstengt og termometerlommen fjernet. Emulgator og puffer ble tilsatt fra veieskip under en svak motstrøm av nitrogen. Termometerlommen ble montert, og emulgator og puffer ble innrørt i 10 minutter under svakt nitrogen overtrykk (1- 2 ato), samtidig som trykkflasken med vinylklorid (punkt 5.) ble lagt til oppvarming under rennende varmt vann. Vinylkloriden ble så tilsatt fra trykkflasken ved en temperatur på ca. 50° C. Trykket ble dermed hevet til 7,5 - 8,0 ato (metningstrykk for vinylklorid ved 50°C er ca. 7,5 ata). Vinylkloriden ble innrørt i 25 minutter ved 500 rpm, samtidig som temperaturen ble justert til 50°C.

Samtidig med denne innrøringen ble det gjort klart for tilsats av initiator. Delen 4 på trykkflasken (figur 12) ble skrudd av, og kolben med kokende redestillert vann (figur 12) ble montert til denne ved hjelp av gummikorken 8. De to flaskene var plassert i den vinkel figurene viser, og vannflasken sto på kokeplaten. Vannet hadde på forhånd kokt 10 - 20 minutter med hanen 7 åpen for å fjerne oksygen. Hele prosedyren med tilsatsen skjedde under svak motstrøm (mottrykk) av nitrogen gjennom trykkflasken (slange montert til den andre enden, til venstre på figuren). Med treveishanen 6 ble det etablert kontakt mellom kolben og trykkflasken, og evt. oksygen i stigerøret i kolben ble fjernet ved hjelp av nitrogenstrømmen. Hanen 7 ble så lukket, og 60 ml vann presset inn i trykkflasken gjennom stigerøret ved hjelp av vandamptrykket i kolben. Volumet ble avlest på skalaen 9.

Kolben ble så fjernet, og vannet i trykkflasken avkjølt noe ved hjelp av kaldt vann på utsiden. Initiatoren som var utveid på forhånd ble tilsatt fra veieskip og skipet ble skylt med 1 - 2 ml vann fra kolben. Delen 4 ble igjen montert, begge kraner ble stengt, og trykkflasken ristet for å løse opp initiatoren i vannet. Flasken ble så skrudd fast til den ene av kranene 8 på autoklaven med kranen 2 på flasken ned. Ved hjelp av 8 ato nitrogentrykk på trykkflasken ble vannet med oppløst initiator presset på autoklaven (stans i røringen). Røringen ble igjen startet, og trykk, volum og temperaturer notert. Dette tidspunktet ble satt som starttidspunkt for reaksjonen.

Prøver for bestemmelse av omsetning ble tatt ut gjennom bunnkranen 22 med jevne mellomrom (punkt 6.4.1) (30 - 60 min.). Temperaturen ble holdt så nær 50°C som mulig ved justering av kontaktermometeret 11 (figur 10).

Ved slutten av reaksjonen får en den typiske „maks "-effekten (punkt 4.1). Fra reaksjoner som ble kjørt helt ned til et trykk på 5 ato (særlig forsøk B-4) kunne en forutsi når denne „maks "-effekten ville opptre, og reaksjonene ble stanset før dette tidspunktet.

Ved stansing av reaksjonen ble det påsatt kjølevann på spiralen 17 (figur 10), og resterende vinylklorid ble sluppet av så raskt som mulig gjennom den ene av kranene 8. Dette tok vanligvis 5 - 10 minutter, avhengig av mengde vinylklorid som ikke var omsatt og av skumming (svært lite med 1 g/ L natrium oktylsulfat).

Autoklaven ble avmontert, og sluttlatexen helt over på en flaske. Av denne ble det tatt tørrstoffprøver og prøver til mikroskopering.

Vasking av autoklaven med tilbehør skjedde med aceton og vann, mens strømbrytere og bladrører i tillegg ble vasket i vann og cyclohexanon. Alle deler ble før montering skylt med kokende redestillert vann.

Det ble under forsøkene benyttet kjøreskjema hvor tider, temperaturer, trykk, volum osv. ble notert. Et typisk skjema fra fremstilling av seed er vedlagt i bilag 1.1.

6.1.2 Dialyse

For at en skal kunne studere kinetikken ved reaksjonene med konkurrerende vekst må rest av initiator fjernes fra sluttlatexen fra seedfremstillingen. Dette foregikk ved dialyse. Denne ble foretatt ved at latexen ble fylt opp i et rør av cellulosefilm, som ble knyttet igjen i begge ender til en pølse (diameter ca. 5 cm, lengde 20 - 30 cm). Denne (evt. flere, maksimalt 1 liter totalt volum) ble lagt opp i et bad med destillert, ionefritt vann, som ble byttet etter 2 og 4 døgn. Badet (3 - 5 liter) var forsynt med røring. Etter de erfaringer som er gjort ved instituttet vil etter en slik dialyse på 6 døgn, initiator og puffer være fjernet ved diffusjon gjennom cellulosefilmen. Om dette også gjelder for emulgatoren er mindre sikkert (se punkt 7.2 og 8.2). Etter dialysen ble det tatt nye tørrstoffprøver, idet tørrstoffet kan forandre seg noe ved dialyse.

Noen av de dialyserte latexene ble også såpetitret for å bestemme mengde emulgator som må tilsettes ved forsøkene med konkurrerende vekst. Se forøvrig punkt 6.4.3.

6.2 Konkurrerende vekst

6.2.1 Vanlige forsøk

Til forsøkene med konkurrerende vekst ble det brukt en blanding av latexer med to forskjellige partikkel- størrelser. Dessuten ble det tilsatt ekstra vann og de vanlige tilsatsstoffer (punkt 6.3). Fremgangsmåten ved polymerisasjonen var i mange trekk den

samme som ved fremstillingen av seed, kun oppstartingen var noe forskjellig. Denne varierte også noe på grunnlag av erfaringer som ble gjort etter hvert.

Forsøkene B- 9 – B-12 skiller seg fra de etterfølgende ved at det her ikke ble tilsatt emulgator til latexene på forhånd eller sammen med latexene og vannet. Her kunne det derfor dampes av 60 ml vann med etterfølgende tilsats av emulgator og puffer som før.

I forsøkene B-13 – B-18 ble all emulgator (til 80% dekning) tilsatt latexene på forhånd for å hindre koagulering ved henstand. (Seed B-3+5 og B-6). I forsøkene B-19 – B-21 ble ikke all emulgator tilsatt seeden med de store partiklene (F-200) fordi denne også ble brukt til forsøk med fettalkohol (punkt 6.2.2). I alle forsøk betegnet B f.o.m. B-13 ble det brukt følgende fremgangsmåte:

Ut fra beregninger (se punkt 4.5.3 og bilag 4.5) ble seed a og b utveid. Ekstra vann minus 60 ml ble utmålt i målesylinder (250 ml) og dette ble påfylt autoklaven sammen med puffer og eventuell emulgator. Røring (250 rpm) ble påsatt og autoklaven evakuert uten oppvarming (20-25°C) så langt som skummingen tillot (0,1 - 0,2 ata). Nitrogen ble påfylt til 4 ato, og det ble rørt 2 - 4 minutter for å vaske ut oksygen løst i vannet. Dette ble gjentatt totalt 4 ganger. Varmt (ca. 60°C) sirkulasjonsvann ble så påsatt, og det ble varmet opp til 45 - 50°C i løpet av ca. 20 minutter. Fremgangsmåten ved tilsats av vinylklorid og initiator var den samme som under fremstilling av seed (innrøring av vinylklorid i 30 minutter).

Det ble tatt prøver for bestemmelse av omsetning på vanlig måte, og for bestemmelse av diameterne på partiklene under veksten ble det tatt trykkprøver. Disse ble tatt ved hjelp av en liten trykkflaske (ca. 150 ml) vist på figur 10. Flasken ble skrudd fast til bunnkranen 22 på autoklaven, og denne kranen ble åpnet sammen med flaskens kran 24. Det ble tatt ut en prøve på 40 - 60 ml (avlest på autoklaven), som straks ble avkjølt i rennende kaldt vann (ca. 10°C) for å stanse reaksjonen. Uomsatt vinylklorid ble sluppet ut i løpet av 0,5 - 2 timer ved å åpne ventilen 26 forsiktig. Det ble tatt 4 - 5 trykkprøver pr. forsøk.

Reaksjonene ble i noen forsøk kjørt gjennom «maks»-området, trykkprøver ble da tatt ut en stund før en ventet at «maks»-en skulle komme. I andre forsøk, alle f.o.m. B-15, ble reaksjonene stanset før «maks», og siste prøve til mikroskopering tatt av sluttlatexen. Reaksjonene ble stanset på samme måte som under fremstillingen av seed. Et typisk kjøreskjema er vedlagt i bilag 1.2 (forsøk B-13).

6.2.2 Forsøk med fettalkoholtilsats

Etter ønske fra professor Ugelstad ble det også foretatt to forsøk med blandet emulgator, idet det ved siden av natriumlaurylsulfat ble tilsatt en fettalkohol (hexadekanol). Disse forsøkene (F-205 og F-206) ble som nevnt i innledningen foretatt av personale ved instituttet grunnet tidsmangel. Fremgangsmåten ved disse forsøkene var noe forskjellig fra de andre i oppstartingen. Det ble her først laget en emulsjon av fettalkoholen og emulgatoren i vannet (tilsatt i tillegg til vannet i seedlatexene) ved 70°C (30 minutter ved 500 rpm). Seedlatexene ble så tilsatt, og det hele ble innrørt i 30 minutter ved 1000 rpm. Evakueringen

ble som før foretatt i 4 serier, mens vinylkloriden ble tilsatt i to omganger: Først 40% av total med etterfølgende røring i 60 minutter ved 500 rpm, deretter resten med røring i 20 minutter 50 rpm, og til slutt 2 minutter ved 750 rpm. Dette er for å forhindre at for mye fettalkohol løses i monomerfasen (denne løses mye lettere enn emulgatoren, fordi fettalkoholen er mye mindre polar). Videre forsøksmetodikk var som for vanlige seedforsøk.

6.3 Forsøksbetingelser

6.3.1 Kjemikalier

Vannet som er benyttet er betegnet som redestillert. Dette ble fremstilt ved to gangers destillasjon av destillert vann tatt fra et av kjemi avdelingens anlegg. Hensikten med dette var å fjerne alle forurensninger som kunne innvirke på reaksjonen.

Vinylkloriden fikk en i stålsylindere fra Norsk Hydro, og den hadde en renhet på 99,99%. 80% av forurensningene utgjøres av etylen diklorid.

I forsøkene V-16 og B-1 – B-4 ble det brukt som emulgator natrium oktylsulfat ($C_8H_{17}SO_4Na$) fra Norsk Hydro, løst i vann til 25 % løsning. I alle andre forsøk for fremstilling av seed ble det brukt natrium oktylsulfat fremstilt ved instituttet og renset ved rekrystallasjon fra etanol.

Natriumlaurylsulfat ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) (Schuchart) ble renset ved ekstraksjon med ethyleter og rekrystallisert fra etanol.

Som initiator ble det ved alle forsøkene benyttet kalium persulfat ($K_2S_2O_8$) (Merck, p.a.), og som puffer ble benyttet boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) (Merck, p.a.).

I forsøkene med fettalkohol ble det brukt hexadekanol ($C_{16}H_{33}OH$) (Schuchart). Denne ble også renset ved rekrystallasjon fra etanol.

All nitrogen som ble benyttet var «high purity».

6.3.2 Fremstilling av seed

For å få trening i arbeidsoperasjonene ved polymerisasjonen og for å undersøke innvirkningen av emulgatormengden på bredden av diameterfordelingen, ble det foretatt forsøk med 1 og 4 gram natrium oktylsulfat pr. liter vann. En oversikt over disse forsøkene og de andre forsøkene for fremstilling av seed er gitt i tabell VI nedenfor. Alle vektstørrelser unntatt vannmengden er gitt i g/L vann.

Forsøk	Vann (g)	Vinylklorid (g)	Emulgator (g)	Puffer (g)	Hensikt med forsøket
V-16	700	430	1,00	0,30	Prøve
B-1	700	728	4,00	0,20	Prøve
B-2	700	850	4,00	0,20	Prøve
B-3	1000	170	1,00	0,30	Prøve + seed a
B-4	700	850	1,00	0,30	Prøve
B-5	1000	170	1,00	0,30	Seed a
B-6	700	850	1,00	0,30	Seed b
B-7	700	850	1,00	0,30	Seed b
B-8	1000	170	1,00	0,30	Seed a
F-200	700	850	1,00	0,30	Seed b

Tabell IV

Forsøkene V-16, B-1, B-2 og B-4 ble kjørt gjennom «maks»-området til 5 ato trykk, mens de andre ble stanset før «maks» etter på forhånd fastsatt tid for å oppnå en bestemt diameter på partiklene.

Andre forsøksbetingelser, felles for alle forsøkene var:

Temperatur:	$50 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$
Trykk:	7,5 – 8.0 ato
Rørerhastighet:	500 rpm = $8,33 \text{ s}^{-1}$
pH:	8,1 – 8,2
Initiatorkonsentrasjon:	$1,63 \text{ g/L} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

6.3.3 Konkurrerende vekst

En oversikt over de forskjellige seedlatexene er gitt i tabell VII. Seed B-3+5 var en blanding av de dialyserte latexene fra forsøkene B-3 og B-5. Seed B-MIX var en blanding av 378 g seed B-3+5 og 969 g dialysert latex fra forsøk B-8. Seed B-3+5, B-MIX og B-6 ble tilsatt natriumlaurylsulfat til 80% dekning (funnet ved såpetitrering, se punkt 7.2), seed F-200 ble tilsatt til ca. 30% dekning, mens seed B-7 ikke ble tilsatt ekstra emulgator (før under forsøkene med konkurrerende vekst). Emulgatoren til B-6 og F-200 ble tilsatt løst i 100 ml vann, mens den til B-3+5 og B-MIX ble tilsatt i fast form.

Betegnelse	B-3+5	B-MIX	B-6	B-7	F-200
Seed a eller b	a	a	b	b	b
\bar{D}_v (Å)	1003	1150	2175	2320	2390
$N^w \times 10^{-16}$ (part./L H ₂ O)	8,20	5,30	4,21	4,57	3,30
Spredning på \bar{D}_v (Å)	72	ca. 100	132	146	156
Omsetning (gPVC/L H ₂ O)	61	59	323	423	333
Overflate $\times 10^{-23}$ (Å ² /L H ₂ O)	2,59	2,17	6,30	7,72	5,90

Tabell VII. Oversikt over seedlatexene.

Initiatormengdene tilsvarer i mol:

$$1,63 \text{ g} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$0,815 \text{ g} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$0,203 \text{ g} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Felles for alle seedforsøkene var følgende betingelser:

Total vannmengde: 700 g

Vinylklorid: 500 g/L H₂O

Puffer (boraks): 0,30 g/L H₂O

Emulgator: 80% dekning ved start

Temperatur: 50,0 ± 0,3 °C

Trykk: 7,5 – 8,0 ato

Rørerhastighet: 500 rpm = 8,22 s⁻¹

pH: 8,1 – 8,2

Fettalkohol i forsøk F-205 og F-206: 2 x mengden emulgator i mol (2X)

Mengdene av seed til de forskjellige forsøkene ble beregnet ut i fra omsetningen og partikkeltallet (se punkt 4.5.3 og bilag 4.5). En oversikt over forsøkene er gitt i tabell VIII.

Forsøk	Seed a	Seed b	$N_a^w \times 10^{16}$ (L ⁻¹)	$N_b^w \times 10^{16}$ (L ⁻¹)	P_a^0 (g/L)	P_b^0 (g/L)	$Ar \times 10^{-23}$ (Å ² /L)	C_{in} (g/L)
B-9	B-3+5	B-7	0,50	0,50	3,70	45,3	1,01	0,815
B-10	"	"	1,00	"	7,40	"	1,16	"
B-11	"	"	0,50	"	3,40	"	*	"
B-12	"	"	1,00	"	7,40	"	*	"
B-13	"	B-6	0,50	0,39	3,70	29,2	0,73	"
B-14	"	"	2,00	"	15,0	"	1,20	"
B-15	"	"	5,04	"	37,9	"	2,16	"
B-16	"	"	0,53	0,53	4,00	40,2	0,96	"
B-17	"	"	2,94	0,53	22,1	22,1	1,36	"
B-18	"	"	0,81	0,81	6,05	60,9	1,45	"
B-19	B-MIX	F-200	1,65	0,50	18,4	50,4	1,68	1,63
B-20	"	"	"	"	"	"	"	0,203
B-21	"	"	"	"	"	"	"	0,815
F-205	"	"	"	"	"	"	"	"
F-206	"	"	0,42	0,64	4,72	64,2	1,32	"

Tabell VIII. Oversikt over forsøkene

* - usikker p.g.a. koagulering

Alle verdier for a-partikler i tabell VII og VIII er basert på de oppgitte diametere i tabell VII. Dersom diametere er høyere vil disse verdiene forandres. Verdier for hhv. 1100 Å og 1200 Å for latex B-3+5 og B-MIX er gitt i bilag 6 sammen med forsøksresultatene.

6.4 Analysemetoder

6.4.1 Total omsetning

Total omsetning under polymerisasjonen ble målt på prøver som ble tatt ut gjennom bunnkranen i autoklaven. Mengden varierte fra 3 til 10 gram med et middel på 6 gram. På grunn av den øyeblikkelige fordampingen av vinylklorid ved prøvetakingen, var det en kraftig skumming i prøveglasset. Det ble brukt 150 og 100 ml begerglass med urglass som lokk.

Prøveglassene var veid på forhånd (vekt P_0) og ble like etter prøvetakingen satt i varmeskap ved 50°C i 5 minutter for at rester av vinylklorid skulle fordampe. Glasset ble så satt til avkjøling, og deretter veid (uten urglass, vekt P_1). Vannet ble dampet av i varmeskap ved 65°C. Dette tok maksimum 1 døgn. Etter avkjøling ble glassene veid igjen (vekt P_2). Mengde tørrstoff i prøven kunne dermed bestemmes etter formelen:

$$P_t' = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_2} 10^3 \text{ (g/L H}_2\text{O)} \quad (6:1)$$

idet spesifikk vekt for vann settes lik $1,0 \text{ g/cm}^3$

Mengde PVC fås ved å trekke ifra mengde emulgator (P_e), initiator (P_{in}) og puffer (P_{pu}):

$$P_t = P_t' - (P_e + P_{in} + P_{pu}) \text{ (gPVC/L H}_2\text{O)} \quad (6:2)$$

6.4.2 Partikkelstørrelse ved mikroskopering

Partikkelstørrelsene ble bestemt ved elektronmikroskopering. Noe av latexen fra trykkprøvene (eller sluttlatex) ble fortynnet med redestillert vann til et tørrstoff innhold på 10 - 15 g/L H₂O (varierende mellom 1:10 og 1:30 avhengig av tørrstoff innholdet i latexen). Denne ble så normalt satt til ultralydbehandling i ca. 20 minutter for å løse opp eventuell agglomerering (bortsett fra når en nettopp ville studere denne). Ved hjelp av en spesiell sprayflaske (manuell, ca. 20 støt) ble noe av denne latexen sprayet på en på forhånd preparert mikroskopgrid (netting) av kopper, som så ble benyttet direkte i mikroskopet.

Koppergriden (Athene, type new 200, diameter 2,30 mm, 13 tråder) var på den ene siden pålagt en tynn hinne av Formvar (polyvinylformal) (fremstilt fra oppløsning i kloroform) som ble forsterket ved pådampning av karbon.

Bildene ble tatt ved en forstørrelse på 2600 eller 8000 (fortrinnsvis det siste) og ble forstørret 2 til 6 ganger ved kopieringen, avhengig av partikkelstørrelsen. For hver latex ble det således tatt 2 - 4 bilder, avhengig av antall partikler på bildene.

Partikkeldiameteren ble målt på partikkelstørrelsesanalysatoren som beskrevet under punkt 5. På bilder av utgangsseed ble det målt ca. 1000 partikler, og på bilder fra forsøk med konkurrerende vekst ca. 500 av hver størrelse når bildene inneholdt så mange av hver, ellers ble alle partiklene på bildene målt. Målingene tok 50-60 minutter pr. 1000 partikler.

Midlere diametere og spredning ble beregnet på datamaskin etter formlene i punkt 4.5.3. Det ble dessuten beregnet prosent og vektprosent av partikler med diameter større enn $\bar{D}_n + \sigma$ og mindre enn $\bar{D}_n - \sigma$ (σ er spredningen). Dette er betegnet med resp. H og L. Forholdet mellom H og L gir uttrykk for fordelingskurvens symmetri om \bar{D}_n (en må være oppmerksom på at det er benyttet diskrete fordelinger slik at H og L kan være noe forskjellige selv om kurven er symmetrisk dersom \bar{D}_n ligger nær midten av et intervall, se forøvrig programmet FKHPART).

6.4.3 Såpetitrering

Såpetitrering ble brukt først og fremst for å bestemme den emulgatormengde som skulle tilsettes seeden ved forsøk med konkurrerende vekst. I denne forbindelse ble det også foretatt en undersøkelse for å se om emulgator (særlig natrium oktylsulfat) diffunderer ut ved dialysen. Selve titreringen ble foretatt som følgende:

I en liten krystallasjonsskål (ca. 5 cm diameter) ble det utveid 2 - 10 gram latex, avhengig av partikkeloverflaten (minst mengde ved stor overflate). To paralleller av forskjellig størrelse ble utveid. Etter målingen av overflatespenningen med tensiometer (se punkt 5) ble de tilsatt 5, hhv. 10 ml 0,2 M natriumkloridløsning, idet den minste parallellen ble tilsatt 10 ml og den største 5 ml for å få størst mulig forskjell på parallellene. Parallellene ble så titrert med en løsning av 10 g/L natriumlaurylsulfat og 0,2 M natriumklorid. Etter hver tilsats ble det rørt 3 - 5 minutter for å innstille likevekt (magnetrøring), og deretter ble overflatespenningen målt. Målingen med tensiometeret foregikk ved hjelp av en platinaring som etter hver måling ble skylt i destillert vann og etanol og avbrent i en gassflamme.

Beregningen av S_a ble foretatt som forklart i punkt 4.5.3. Når en skulle finne mengde emulgator som skulle tilsettes under seedforsøkene ble det bare tatt hensyn til tilsatt emulgator, idet eventuell natrium oktylsulfat ble neglisjert. Denne størrelsen kaller en S_a' . For kontroll av overflaten pr. molekyl, a_s , kunne en beregne \bar{D}_{ar} (også kalt D_s) fra S_a ved hjelp av likning (4:164).

For å undersøke betydningen av eventuell rest av natrium oktylsulfat, og om denne forsvinner under dialysen, ble det foretatt forsøk med pålegging av natrium oktylsulfat på en latex. Det ble benyttet latex V-1-10 med $1,90 \cdot 10^{24} \text{ \AA}^2/\text{L H}_2\text{O}$ og $492 \text{ gPVC/L H}_2\text{O}$. Denne er fremstilt med natrium laurylsulfat som emulgator, og den hadde en dekning på 4,4% (oppgitt) når a_s settes lik 45 \AA^2 . For å kunne sammenlikne resultatene med titrering av latex B-3 ble V-1-10 fortynnet slik at den fikk samme overflate som B-3. Dette ble foretatt ved å fortynne 75 g latex med 318 ml vann. Det ble tatt ut en prøve på 40 ml, og 0,368 g natrium oktylsulfat ble tilsatt. Dette tilsvarer 1,1 g pr. L vann. Etter oppløsning av oktylsulfaten ble en ny prøve tatt, og de to prøvene ble såpetitrert på vanlig måte. Den siste prøven fikk stå i 6 uker for at en eventuell likevekt skulle innstille seg, og ble titrert på nytt. Forsøksresultatene er gitt i punkt 7.2.

6.5 Beregningsmetoder

Som nevnt i punkt 6.4.2 ble beregningen av midlere diametere, spredning o.l. foretatt på datamaskin ved hjelp av programmet FKHPART. Dette er en modifisert utgave av et liknende program som før er benyttet på instituttet. Programmet er gitt i bilag 7.

For den eksperimentelle orden x av volumveksten mhp. diameteren (likning 4:49) ble det beregnet både integrale og differensielle verdier. De integrale verdiene ble beregnet fra likning (4:56) ved at det for gitte D_a^0 og D_b^0 ble skrevet ut en tabell over verdiene av D_b/D_a som funksjon av D_a/D_a^0 (i skritt på 0,01) og x (i skritt på 0,1). Variasjonsområdet var vanligvis $1 < D_a/D_a^0 < 3,5$ og $0 < x < 3$. Disse tabellene ble skrevet ut på datamaskin og gir funksjonen (4:56) på samme måte som f.eks. figur 6. Tabellene er ikke vedlagt, idet de ville kreve for stor plass, men som eksempel er det vedlagt en side av hver av tabellene for $D_a^0 = 1003 \text{ \AA}$ og $D_b^0 = 2175 \text{ \AA}$ og for $D_a^0 = 1100 \text{ \AA}$ og $D_b^0 = 2175 \text{ \AA}$ (alternative verdier for D_a^0 , bilag 8). Datamaskinprogrammet (FKHDP1) er også vedlagt i bilag 7. Kurven for $D_a^0 = 1003 \text{ \AA}$ og $D_b^0 = 2175 \text{ \AA}$ er gitt i figur 26 med noen forsøksresultater inntegnet.

Differensielle verdier for x ble beregnet ved tilpasning av en parabel til funksjonen $D_b=f(D_a)$ etter minste kvadraters metode slik som angitt i punkt 4.3.2, og x ble beregnet fra likning (4:62). For å få sammenlignbare verdier for forsøk med samme seed ble parabelen tvunget til å gå gjennom punktet (D_a^0, D_b^0) . Tilpasningen ble foretatt ved hjelp av subrutinen CURFIT i programbiblioteket ved regnesenteret NTH (17). Programmet er vedlagt i bilag 7 (programnavn: XBER).

Fra de teoretiske uttrykk som er utledet i punkt 4.3.4 kunne en beregne D_b som funksjon av D_a og de tilhørende differensielle verdiene av x . Det ble benyttet den metoden som er beskrevet samme sted, og verdiene for D_p , k_{tp} , ρ^w , diametere og partikkeltall ble variert i noen grad. Også denne beregningen ble foretatt på datamaskin og programmet, FKHTEO, er vedlagt i bilag 7.

Dette programmet ble utvidet og modifisert av Lervik (15) for beregning etter den utvidede teorien gitt i punkt 4.3.6 (forskjellige slags radikaler). På grunn av vanskeligheter med løsning av det lineære ligningssystemet (biblioteksprogram) er utførelsen av programmet ennå noe usikker. Det arbeides for tiden med å oppklare de feil som hindrer utførelsen på datamaskinen.

For å vise den eksperimentelle sammenheng mellom eksponenten x og de variable i forsøket (D_a , D_b , N_a^w , N_b^w) ble det foretatt en regresjonsanalyse der x ble antatt som lineær funksjon av de fire variablene. Det ble benyttet biblioteksprogrammet REGANA (18) som selv sørger for innlesning av data og utskrift av resultatene (engelsk tekst).

7 Forsøksresultater

Punkt 7.1 og 7.2 gir resultater fra forsøkene med fremstilling av seed og såpetitrering som har tilknytning til den eksperimentelle utførelsen av oppgaven, og som antas å ha interesse i denne forbindelse. De egentlige resultater fra forsøkene med konkurrerende vekst og beregningene er gitt i punkt 7.3.

7.1 Fremstilling av seed

Forsøkene omfatter B-1 – B-8, dessuten V-16 og F-200. Forsøksbetingelsene er gitt i punkt 6.3.2 (tabell VI). Resultatene er gitt i tabell IX nedenfor (i den rekkefølge de er utført).

Forsøk	Reak. tid (min)	Oms. v. slutt (g/L)	Diam. v. slutt (Å)	Spredn. σ (Å)	Spredn. σ (%)	$N^w \times 10^{-16}$ (L ⁻¹)	$Ar \times 10^{-23}$ (Å ² /L)
V-16	280	379	1870	144	7,74	7,85	8,57
B-1	320	434	2472**	199	8,09	3,89	7,42
B-2		705	1764	137	84	17,36	16,90
B-3	100	61	1003	72	7,23	8,19	2,55
B-4	434	692	utfelt	-	-	-	-
B-5	100	60	ca. 1000	-	-	-	-
B-6*	350	449	2175	132	6,07	5,93	8,76
B-7	350	423	2321	147	6,37	4,58	7,72
B-9	100	59	1240	79	6,37	4,17	2,01
F-200	340	444	2391	156	6,56	4,40	7,86

Tabell IX.

* - Før tilsats av emulgator løst i vann

** - Sannsynligvis for høy p. g. a. underfokusering av bilder. Partikkel tall og overflate er derfor også usikre.

Alle verdier er gitt før dialyse. For data for seed etter dialyse, se tabell VII punkt 6.3.3.

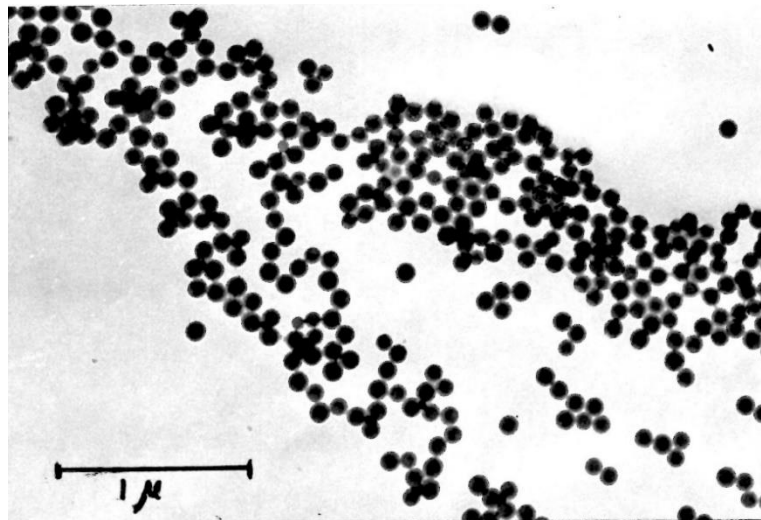
Ved noen av forsøkene ble det tatt trykkprøve under kjøringen. Data for disse er gitt i tabell X nedenfor.

Figur 13 og 14 viser bilder av typiske seedlatexer (B-3 og B-7). På figur 15 er tegnet kinetikkurvene for forsøkene V-16, B-1, B-4 og B-6. De andre forsøkene følger kurven for B-

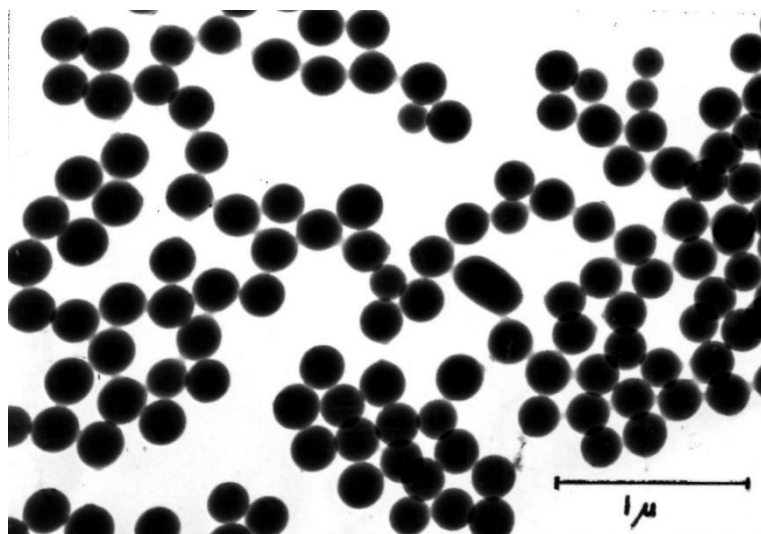
4 opptil den gitte omsetning (B-4 og B-6 følger også samme kurve). B-4 gav „maks"-start etter ca. 390 minutters reaksjonstid, og latexen koagulerte straks etter dette tidspunktet. Omsetningen som funksjon av tiden ved forsøkene der denne ble målt er gitt i bilag 2, og resultatene fra partikkelmålingene i bilag 12.

Forsøk/ prøve	Reaksj.tid (min.)	Oms. (g/L)	Diam. (Å)	Spredn. (Å)	Spredn. (%)	$N^w \times 10^{-16}$ (L ⁻¹)	$Ar \times 10^{-23}$ (Å ² /L)
V-16/1	203	195	1552	102	6,59	7,06	5,32
B-1/1	218	212	1257	80	6,39	14,47	7,15
B-4/1	350	450	2077	133	6,41	6,80	9,18

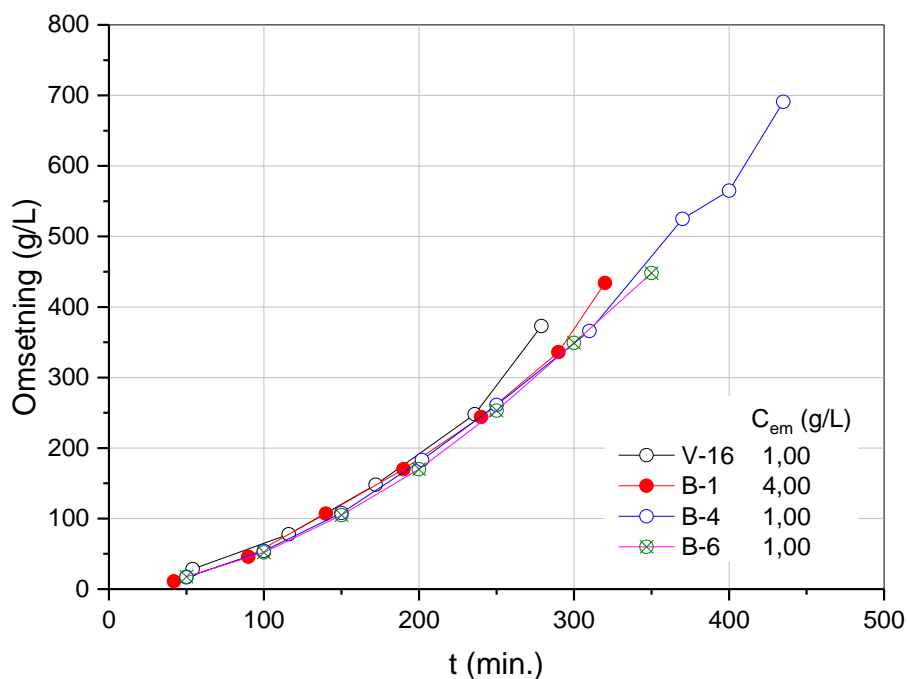
Tabell X



Figur 13

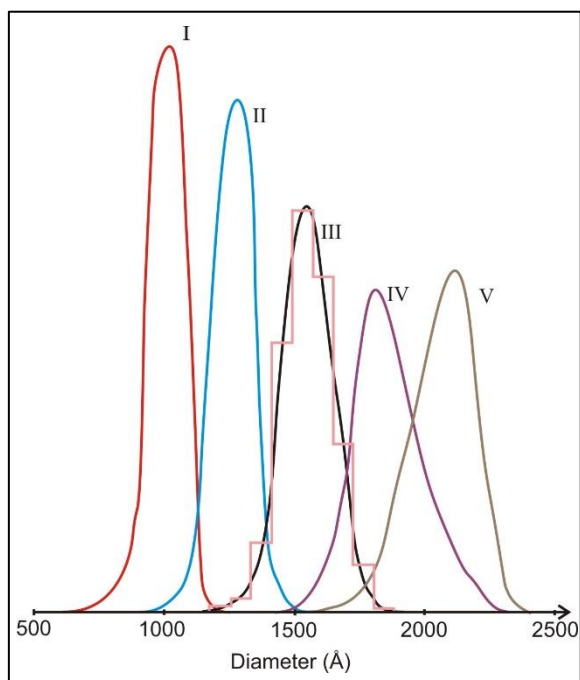


Figur 14



Figur 15. Fremstilling av seed.

Omsetning som funksjon av tiden ved vanlig polymerisasjon.
 Variasjon av emulgatormengden. Emulgator: natrium oktylsulfat
 Initiatorkonsentrasjon $6,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L H_2O



Figur 16. Fordelingskurver fra forsøk med fremstilling av seed.

Kurve nr	Forsøk	Tid (min)	Oms. (g/L)	C_{em} (g/L)	Kom.
I	B-3	100	60	1,00	Før maks.
II	B-1	218	211	4,00	Trykkprøve
III	V-16	203	195	1,00	Trykkprøve
IV	V-16	279	373	1,00	Sluttprøve
V	B-4	350	450	1,00	Trykkprøve

Noen av fordelingskurvene fra forsøkene er gitt på figur 16. For å vise bredde av måleintervallene og oppteigningsmetoden for fordelingskurvene er histogrammet tegnet inn for

forsøk V-16, prøve 1 (kurve III). For å lette oversikten er ikke dette gjort for de andre kurvene. Alle kurver er målt ved samme bildeforstørrelse (24000x).

7.2 Såpetitrering, overflatedekning

Noen av seedlatexene ble såpetitrert som forklart i punkt 6.4.3. Titreringskurver og skjemaer er gitt i bilag 3.1. Titreringene gav følgende resultat:

Forsøk	$S_a \times 10^5$ (mol/gPVC)	$S_a' \times 10^5$ (mol/gPVC)	D_s (Å)	$N_s^w \times 10^{-16}$ (L ⁻¹)
B-1	10,8	6,9	1320	26
B-2	8,8	6,4	1610	26
B-3	20,2	11,5	700	24
B-3 d	-	11,2	-	-
B-7 d	6,10	5,03	-	-
V-FT	15,5	14,8	-	-
V-FT m	22,0	14,0	-	-
V-FT m*	21,7	13,7	-	-
F-200	-	6,20	-	-
F-200 **	-	3,30	-	-
F-200 d	-	4,25	-	-

Tabell XI

d - Dialysert

m - Tilsatt natriumoktylsulfat

* - Etter 6 uker

** - Etter tilsats av emulgator for å stabilisere latexen

S_a' - tilsatt emulgator til 100 % dekning ved titreringen

D_s er beregnet fra $a = 50 \text{ Å}^2/\text{molekyl}$.

V-FT er betegnelsen på forsøket med tilsetning av natrium oktylsulfat til en latex, se punkt 6.4.2 og bilag 3.3.

7.3 Konkurrerende vekst

Det ble i alt foretatt 15 forsøk med konkurrerende vekst. Forsøksbetingelsene for disse er gitt i punkt 6.3.3. Forsøk B-11 og B-12 ble foretatt med seedlatex B-7 (store partikler) etter at denne hadde koagulert (kremaktig konsistens), og disse gav nydannelse av partikler. Det ble ikke foretatt målinger på bilder fra disse forsøkene (det ble kun laget bilder for å vise nydannelsen). Figur 17 viser typiske bilder fra forsøk med konkurrerende vekst (forsøk B-10), og figur 18 viser bilder fra forsøkene som gav nydannelse (noe etter start og ved slutt).

Kinetikkurvene for forsøkene med konkurrerende vekst er gitt på figurene 19, 20, 21 og 22. Data er gitt i tabellform i bilag 5.

Tabeller over forsøksresultatene er gitt i bilag 6, mens utskrifter fra de enkelte tellingene er gitt i bilag 13. Da diameteren på de små partiklene ved start (D_a^0) var noe usikker, er resultatene beregnet for to verdsett av D_a^0 , 1003 Å på B-3+5 og 1150 Å på B-MIX, resp. 1100 Å og 1200 Å (beregning av B-MIX, se bilag 4.4). Se forøvrig punkt 8.4.

Diameterne (D_b som funksjon av D_a) er gitt på figurene 23, 24 og 25 for forsøkene med tre forskjellige seedblandinger. Reaksjonstiden er dermed eliminert. Denne er gitt i tabellene i bilag 6.

Figur 26 gir referansekurvene for D_b/D_a som funksjon av D_a/D_a^0 og x ifølge likning (4:56) for seed B-3+5 (1003 Å) og B-6 (2175 Å) på samme måte som gitt av Vanderhoff et al. (4), (5). For sammenlikning med deres resultater er det tegnet inn punkter for forsøkene B-13. Verdiene for x beregnet på denne måten er gitt på figur 28. For de ulike forsøkene er slike integralverdier av x gitt på figurene 27, 28, 29 og 30. For alle forsøk på samme figur er det brukt de samme seedlatexene. For forsøk B-13 – B-18 er x beregnet og tegnet opp for to alternative verdier for D_a^0 , 1003 Å og 1100 Å. (figur 28 og 29). Se forøvrig punkt 8. For forsøkene B-19 – F-206 ble også som nevnt x beregnet for to verdier for D_a^0 . Da forskjellen her er mindre (50 Å) er det ikke tegnet opp for de største verdiene på D_a^0 (1200 Å) (se bilag 6).

Differensielle verdier for x er gitt for de fleste forsøkene på figurene 31, 32 og 33. Figur 31 og 32 viser de differensielle verdiene fra forsøkene B-13 – B-18 for de to alternative D_a^0 , 1003 Å og 1100 Å, mens figur 33 viser verdier fra forsøk B-19 – F-206 med $D_a^0 = 1150$ Å. Verdier for $D_a^0 = 1200$ Å og for forsøkene B-9 og B-10 er gitt sammen med de andre verdiene i bilag 9.

Figurene 34, 35 og 36 viser verdier for x (differensiell) som er beregnet fra den teoretiske utledningen i punkt 4.3.4 som forklart i punkt 6.5. Ved bruk av dette programmet (FKHTEO) kan en om ønskelig variere på alle parametere, både konstanter og forsøksstørrelser. I figur 34 er vist hvordan variasjon av noen av konstantene innvirker på x ved forsøksbetingelser tilsvarende forsøk B-13. Økningen av ρ^w tilsvarende en multiplikasjon med 3,4, noe som tilsvarende effekten av vinylklorid på splittings hastigheten for initiatoren. $k_t^p = 2,8 \cdot 10^8$ L/mol s tilsvarende en verdi på $5 \cdot 10^{-13}$ L/molek. h (multiplisert med 3.4) som er benyttet av Ugelstad et al. (2). $k_t^p = 3,6 \cdot 10^8$ L/mol s er en korrigert verdi som er benyttet av Ugelstad et al.

i senere arbeider. $D_p = 2 \cdot 10^{-11}$ L/mol s er den mest sannsynlige verdien på denne konstanten. Se forøvrig punkt 8. Figur 35 viser variasjonen i x ved variasjon i forsøksbetingelsene tilsvarende forsøk B-13 - B-16. Figuren viser også hvordan x forandres når en antar at absorpsjonshastigheten er proporsjonal med partikkel overflaten i stedet for partikkelradien. Figur 36 viser hvordan en variasjon av D_b innvirker på x når V_{pb}^0 er konstant. Dette kunne f.eks. skyldes en eventuell koagulering av store partikler (se også punkt 8).

(I figur 24 er også D_b som funksjon av D_a avsatt for to ulike D_a^0 og ulike D_p for å sammenlikne diameterne direkte. Ytterligere beregnede verdier for diameterne og x sammen med \bar{n}_a og \bar{n}_b er gitt i bilag 11) (er ikke vist her).

Regresjonsanalysen gav følgende sammenheng mellom x og forsøksvariable:

Forsøk B-13 - B-18

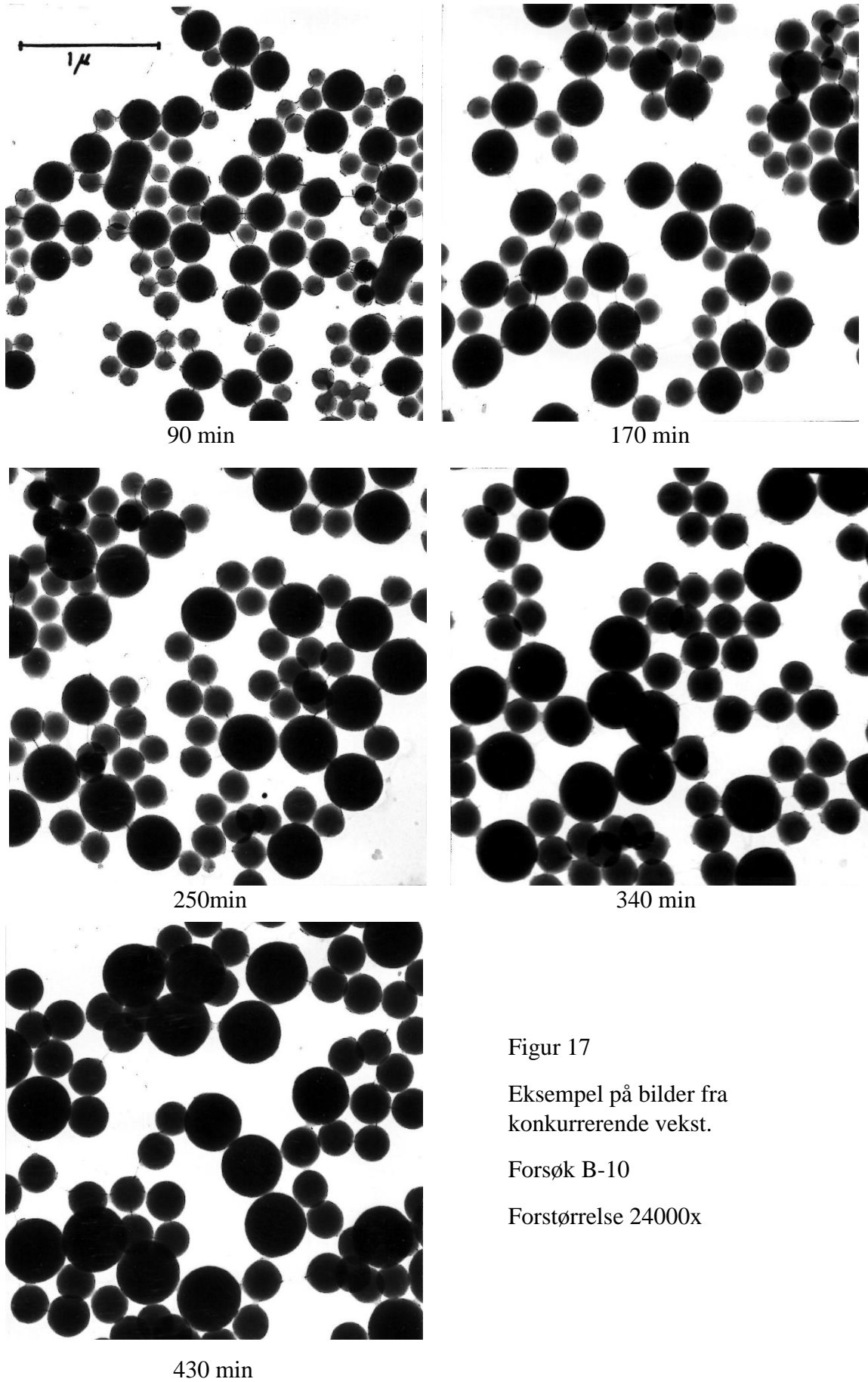
I: $D_a^0 = 1003 \text{ \AA}$, $D_b^0 = 2175 \text{ \AA}$

$$x = 1,43 - 6,72 \cdot 10^{-4} D_a + 6,06 \cdot 10^{-4} D_b + 4,05 \cdot 10^{-18} N_a^w + 3,09 \cdot 10^{-17} N_b^w \quad (7:1)$$

II: $D_a^0 = 1100 \text{ \AA}$, $D_b^0 = 2175 \text{ \AA}$

$$x = 2,04 - 6,97 \cdot 10^{-4} D_a + 4,92 \cdot 10^{-4} D_b + 6,24 \cdot 10^{-18} N_a^w + 3,80 \cdot 10^{-17} N_b^w \quad (7:2)$$

De fullstendige utskriftene med korrelasjonskoeffisienter, F-nivåer osv. er gitt i bilag 10. For dokumentasjon, se (18).

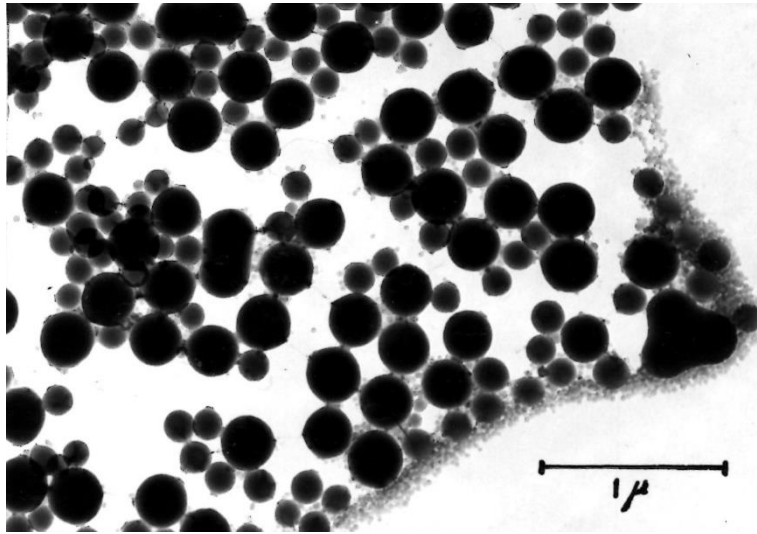


Figur 17

Eksempel på bilder fra konkurrerende vekst.

Forsøk B-10

Forstørrelse 24000x

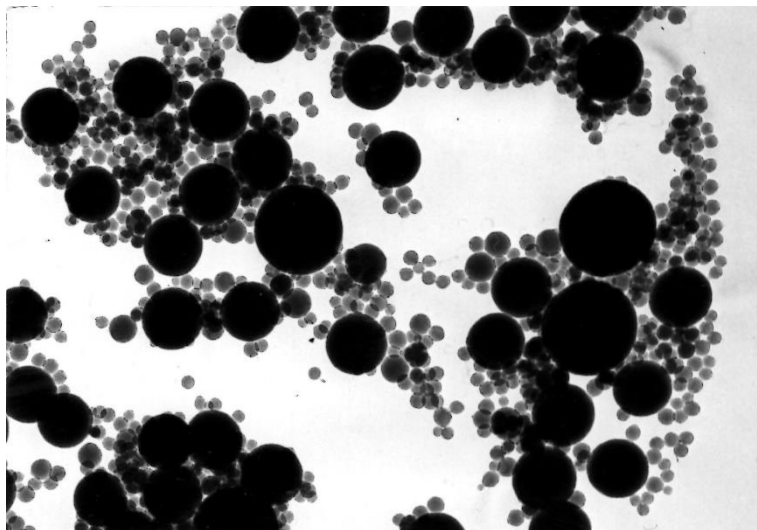


B11/1 90 min.

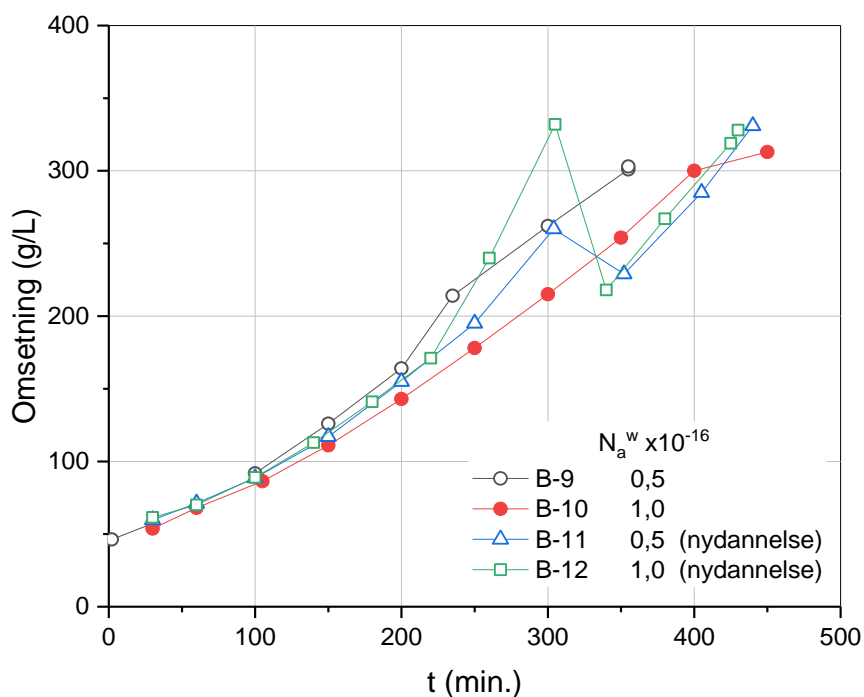
Figur 18

Nydannelse ved seedforsøk.

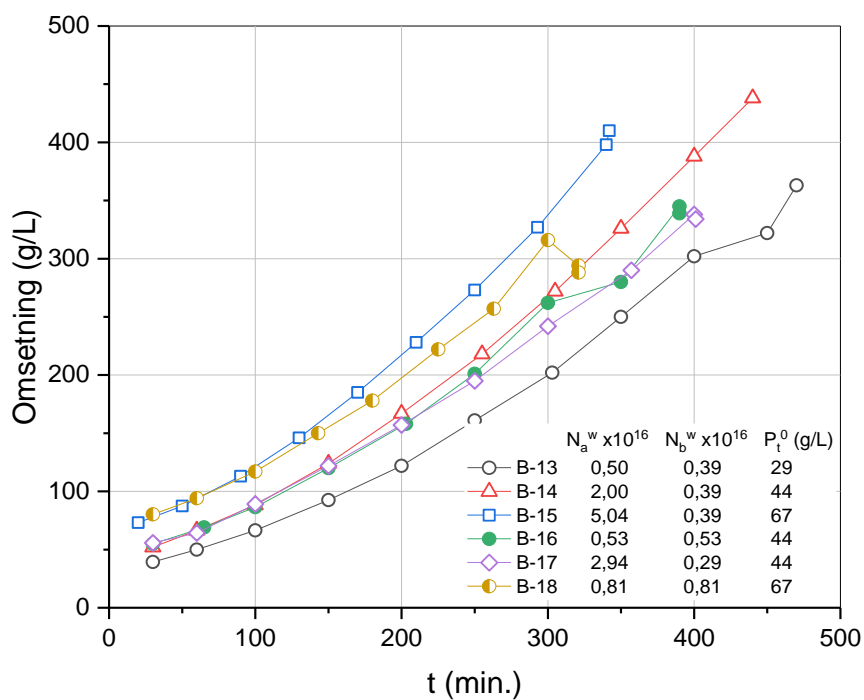
Bildeforstørrelse 24000x



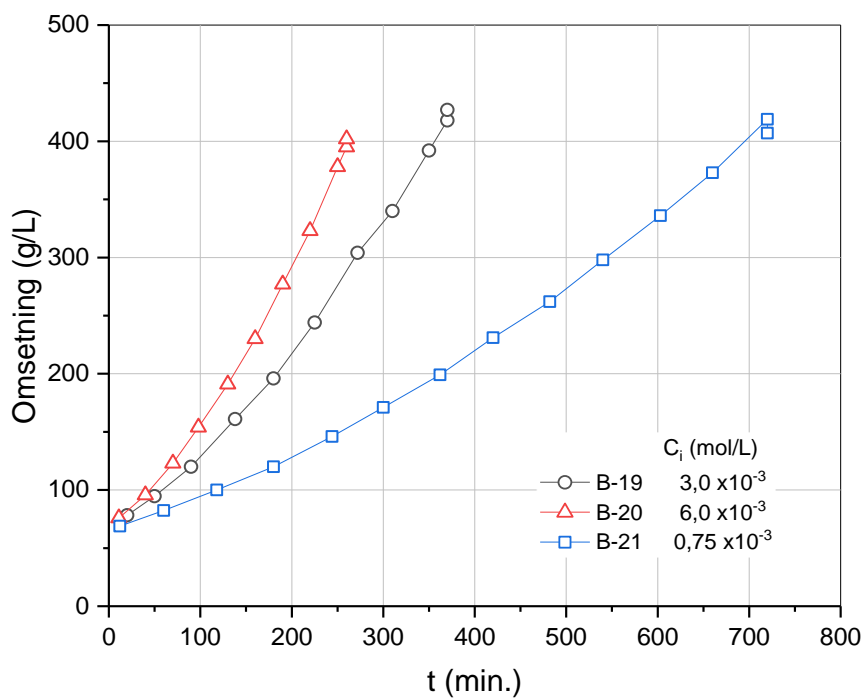
B12/5 420 min.



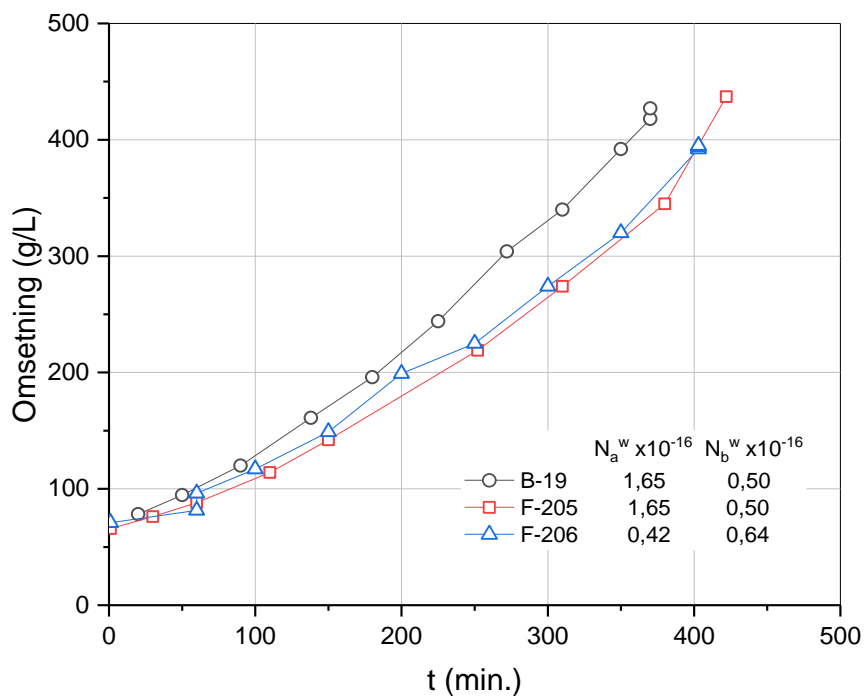
Figur 19. Kinetikk ved konkurrerende vekst ved to ulike partikkeltall og –forhold. Effekt av nydannelse på omsetningskurven. Seed B-3+5 og B-7. $N_b^w = 0,5 \times 10^{16} \text{ L}^{-1}$, $C_i = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.



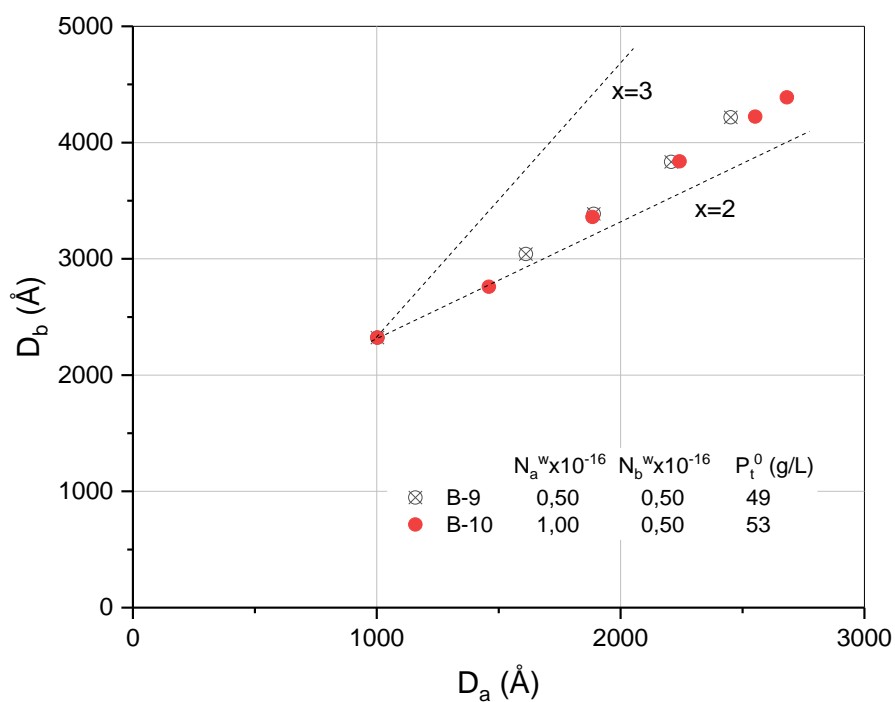
Figur 20. Kinetikk ved konkurrerende vekst ved varierende partikkeltall og –forhold. Seed B-3+5 og B-6. $C_i = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.



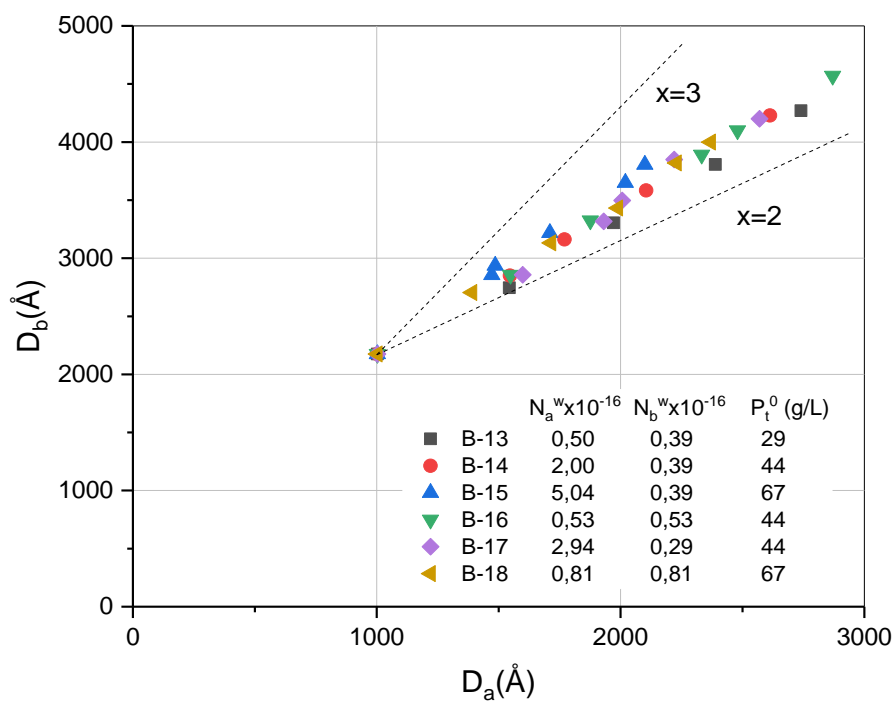
Figur 21. Kinetikk ved konkurrerende vekst. Effekt av initiatorkonsentrasjonen. Seed B-MIX og F-200.



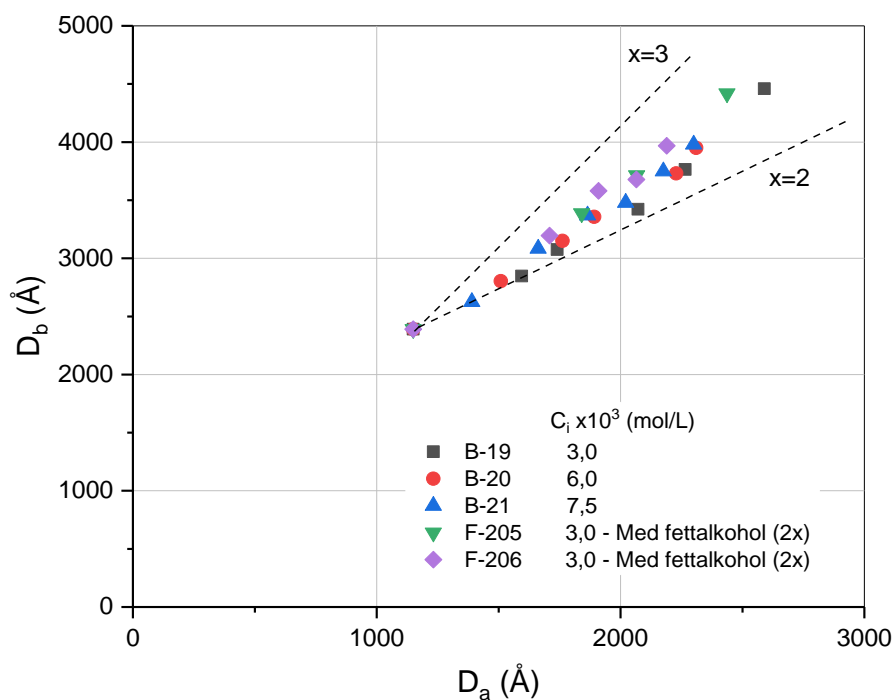
Figur 22. Kinetikk ved konkurrerende vekst. Effekt av fettalkohol. Seed B-MIX og F-200. $C_i = 3 \times 10^{-3}$ mol/L, $P_t^0 = 69$ g/L.



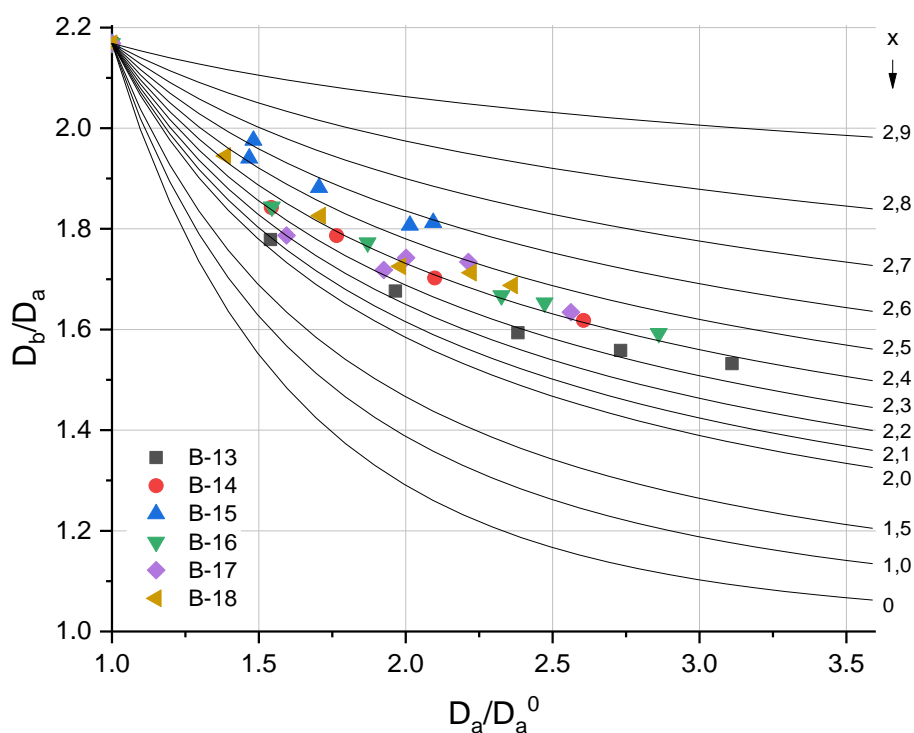
Figur 23. Diameter av store partikler som funksjon av diameter av små partikler. For forsøkene B-9 og B-10. $C_1 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Teoretiske linjer for $x=2$ og $x=3$.



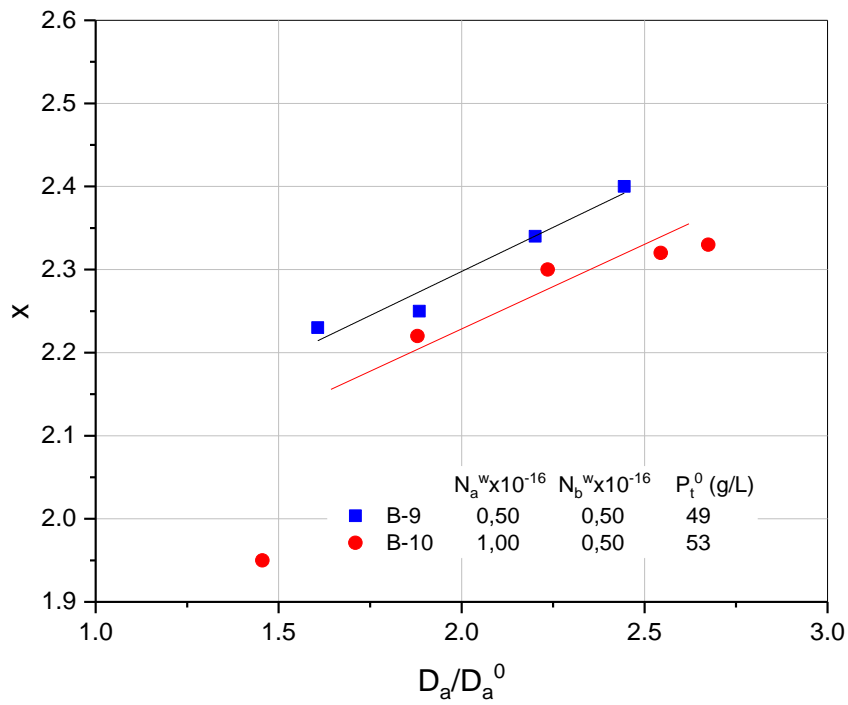
Figur 24. Diameter av store partikler som funksjon av diameter av små partikler ved varierende partikkeltall og –forhold. $C_1 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Teoretiske linjer for $x=2$ og $x=3$.



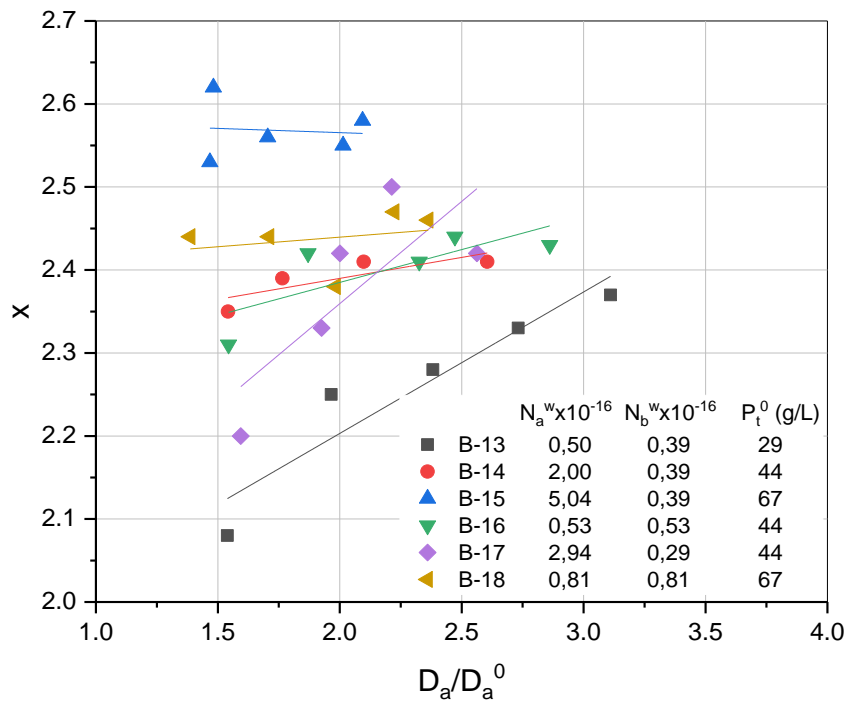
Figur 25. Diameter av store partikler som funksjon av diameter av små partikler ved varierende initiatorkonsentrasjon og forsøk med fettalkohol.



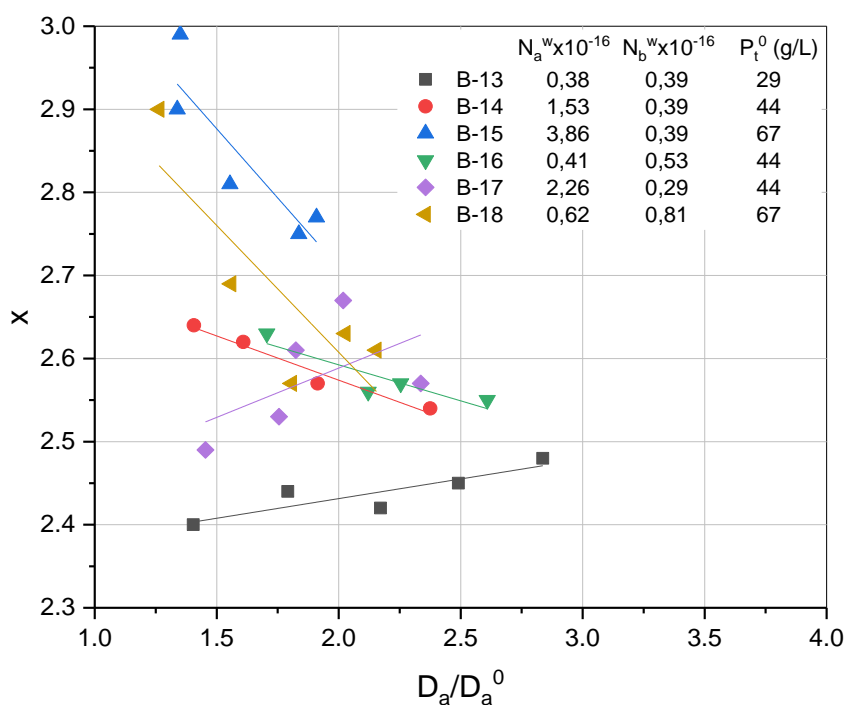
Figur 26. D_b/D_a som funksjon av D_a/D_a^0 . Resultater fra forsøkene B-13 – B-18 og teoretiske referansekurver for ulike x fra ligning (4:56). Variasjon av partikkeltall og –forhold. Seed a: B-3+5, seed b: B-6.



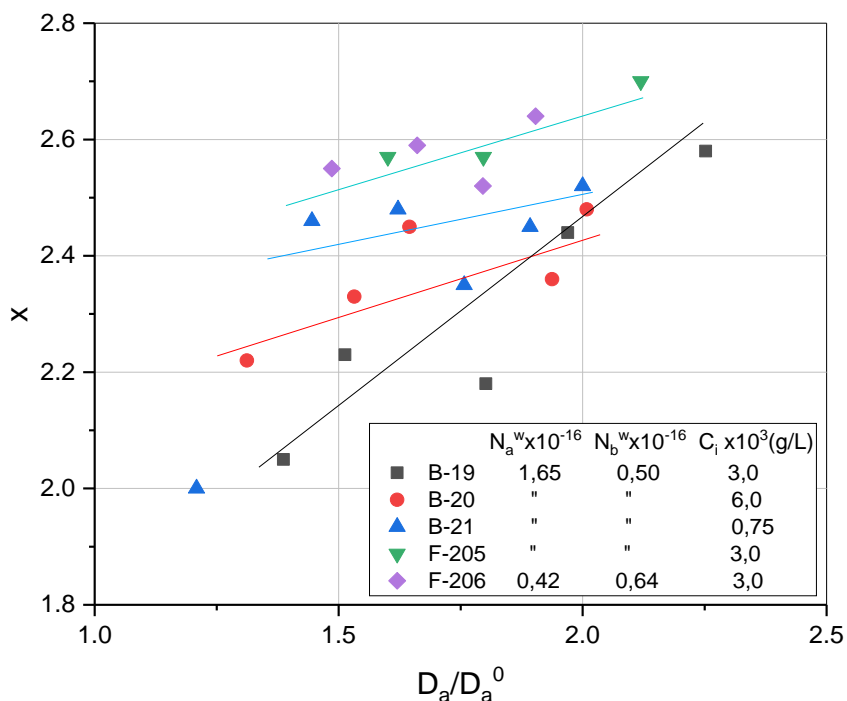
Figur 27. Eksponenten x som funksjon av D_a/D_a^0 for forsøkene B-9 og B-10. Seed a: B-3+5, seed b: B-7. $C_i = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.



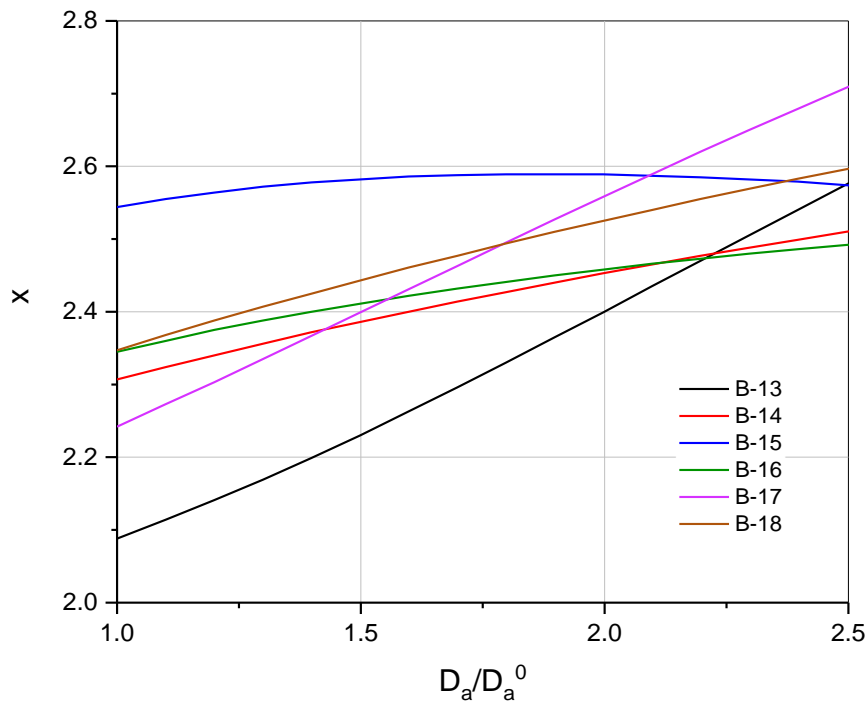
Figur 28. Eksponenten x som funksjon av D_a/D_a^0 for forsøkene B-13 - B-18 med varierende partikkeltall og forhold. Seed a: B-3+5 med $D_a^0 = 1003 \text{ \AA}$, seed b: B-6 (2175 \AA). $C_i = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.



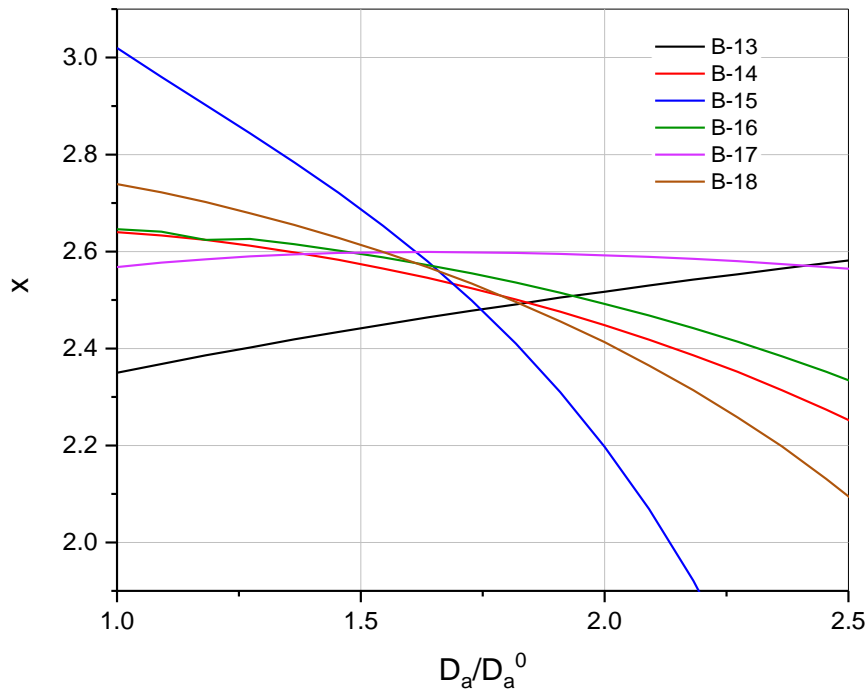
Figur 29. Eksponenten x som funksjon av D_a/D_a^0 for forsøkene B-13 - B-18 med varierende partikkeltall og forhold. Seed a: B-3+5 med $D_a^0 = 1100 \text{ \AA}$, seed b: B-6 (2175 \AA). $C_i = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.



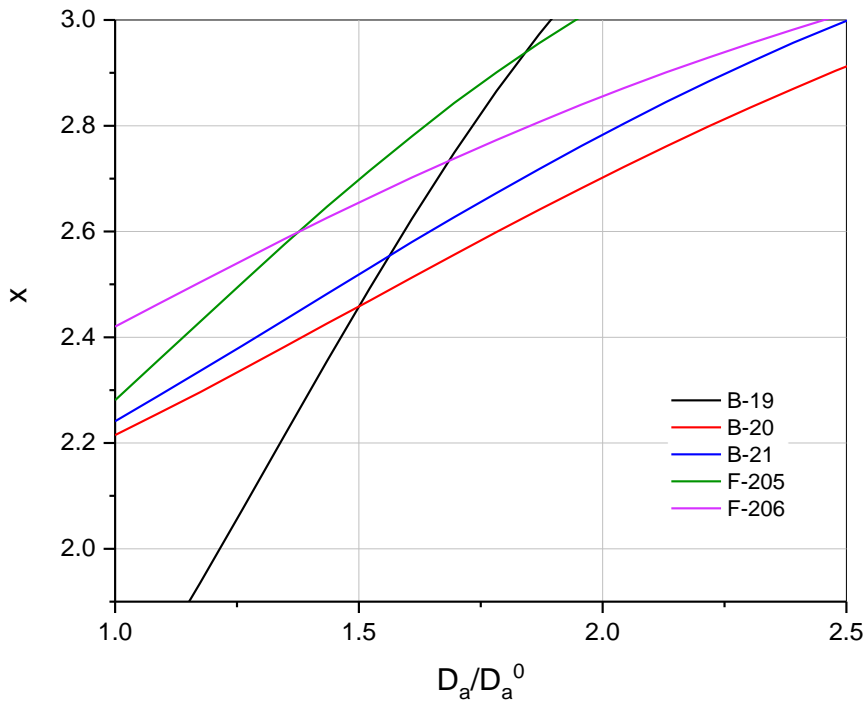
Figur 30. Eksponenten x som funksjon av D_a/D_a^0 for forsøkene med varierende initiatorkonsentrasjon og med fettalkohol (2X). Seed a: B-MIX, seed b: F-200. $P_t^0 = 69 \text{ g/L}$



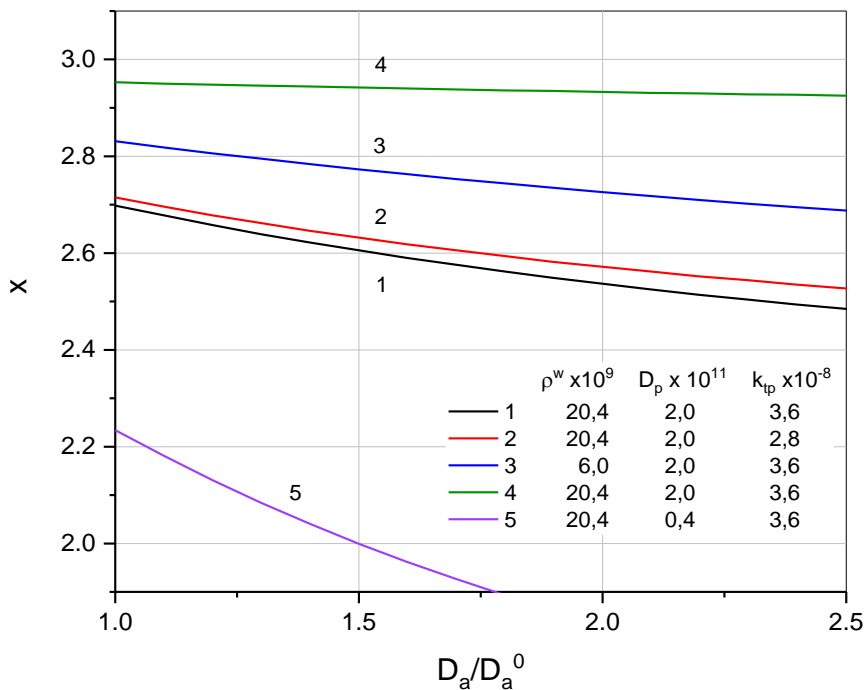
Figur 31. Differensielle verdier av eksponenten x for forsøk med varierende partikkeltall og -forhold. Beregnet ved tilpasning av parabel til eksperimentelle data. Seed a: B-3+5 med $D_a^0 = 1003\text{\AA}$, Seed b: B-6 (2175\AA).



Figur 32. Differensielle verdier av eksponenten x for forsøk med varierende partikkeltall og -forhold. Beregnet ved tilpasning av parabel til eksperimentelle data. Seed a: B-3+5 med $D_a^0 = 1100\text{\AA}$, Seed b: B-6 (2175\AA).

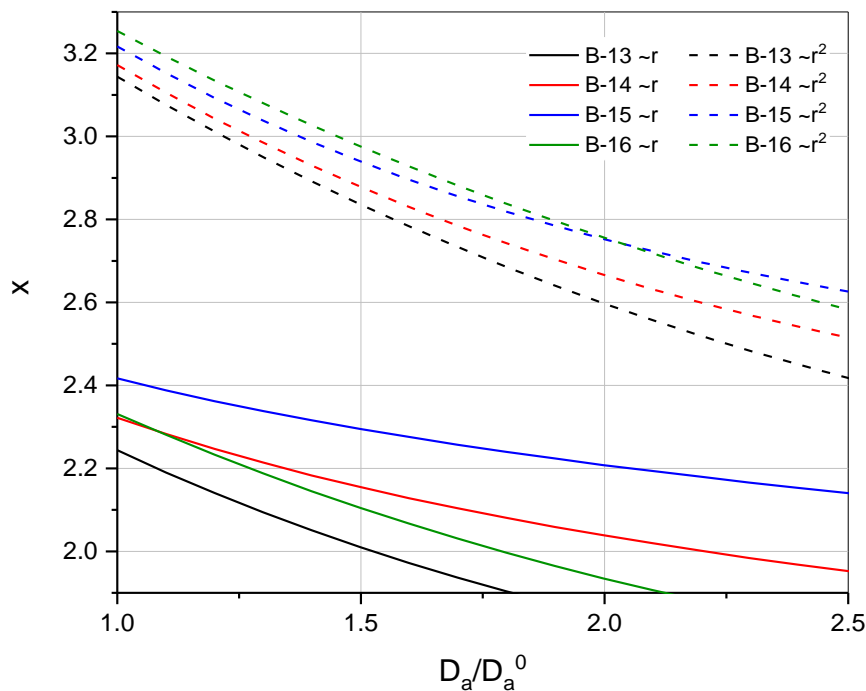


Figur 33. Differensielle verdier av eksponenten x for forsøk med varierende partikkeltall og –forhold. Beregnet ved tilpasning av parabel til eksperimentelle data. Seed a: B-MIX (1150Å), Seed b: F-200 (2390 Å).

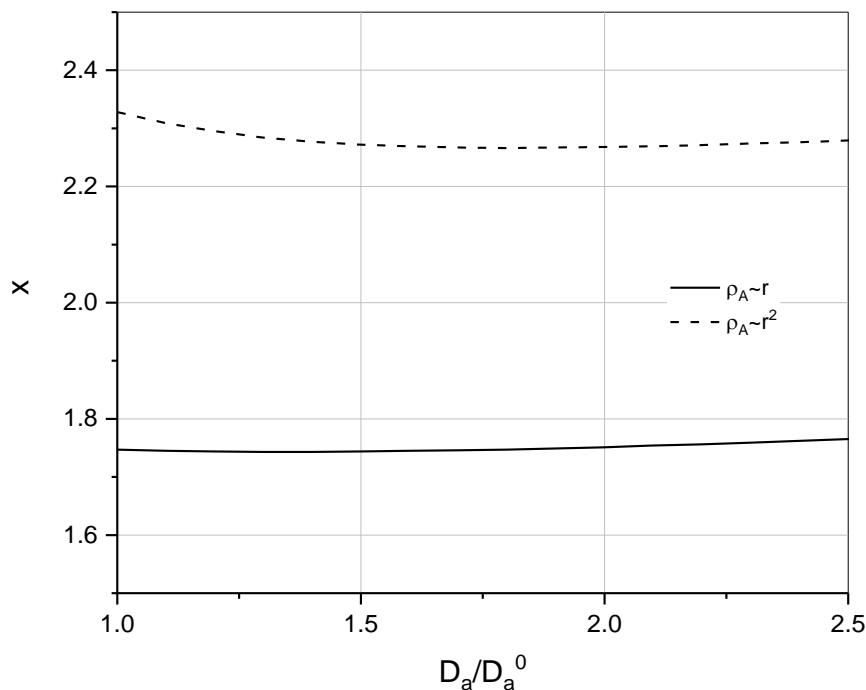


Figur 34. Teoretiske kurver for eksponenten x som funksjon av D_a/D_a^0 beregnet fra Besselfunksjoner. Variasjon av konstantene ved samme partikkeldiameter og –antall som i forsøk B-13. $D_a^0 = 1003\text{\AA}$, $D_b^0 = 2175\text{\AA}$, $N_a^w = 5,0 \cdot 10^{15}$ part./L, $N_b^w = 3,9 \cdot 10^{15}$ part./L

Dimensjoner: $\rho^w [=] \text{mol/L s}$, $D_p [=] \text{dm}^2/\text{s}$, $k_{ip} [=] \text{L/mol s}$.



Figur 35. Teoretiske kurver for eksponenten x som funksjon av D_a/D_a^0 beregnet fra Besselfunksjoner. Variasjon av konstantene ved partikkeltall og $-r$ -forhold ved absorpsjonshastighet proporsjonal med radien og med overflaten. Tilsvarende forhold som forsøkene B-13 – B-16. $\rho^w = 20,4 \cdot 10^{-9}$ mol/L s, $D_p = 0,4 \cdot 10^{-9}$ dm²/s, $k_{tp} = 3,6 \cdot 10^8$ L/mol s.



Figur 36. Teoretiske kurver for eksponenten x som funksjon av D_a/D_a^0 beregnet fra Besselfunksjoner. Variasjon av diameteren på store partikler ved konstant totalt partikkelvolum. Effekt av absorpsjonshastighetens avhengighet av partikkelradien. $D_a^0 = 1003 \text{ \AA}$, $D_b^0 = 21750 \text{ \AA}$, $N_a^w = 5,3 \cdot 10^{15}$ part./L, $N_b^w = 5,3 \cdot 10^{12}$ part./L

8 Feilregning og diskusjon

8.1 Kinetikkurver

8.1.1 Feilregning

I den metoden som benyttes til bestemmelse av PVC-innholdet i latexen under reaksjonen inngår mange feilkilder av ulik betydning: Veifeil i vekt av tomt begerglass, i vekt av glass med latex og i vekt av glass med PVC (+tilsatsstoffer). Selve avlesningsusikkerheten på vekten ($\pm 0,5$ mg) er ubetydelig med de vekter som det her dreier seg om (> 1 g) og reproduserbarheten er god (bedre enn ± 1 mg). Ved prøvetakingen er det alltid noe latex igjen i kranen fra forrige prøve. Betydningen av denne feilen er det vanskelig å anslå og vil variere, men den utgjør neppe mer enn omkring 0,1% av P_t (fører til lavere P_t). Gjenværende vinylklorid i prøven før tørking vil gi noe lavere P_t (likning 6:1) men dette har neppe heller stor betydning. De vesentligste feilkildene vil være fordamping av vann fra prøvene og eventuell ufullstendig tørking. Dette siste kan en unngå ved å veie prøvene flere ganger etter suksessive tørkinger. Forsøk viste at dette ikke har stor betydning når resultatene virker rimelige og prøvene virker fullstendig tørre (minst 3 timer ved 65 °C for små prøver (1-2g), lengre for større prøver). Forurensning av prøven og prøveglasset ansees å være ubetydelig for de fleste prøvenes vedkommende, men kan føre til tilfeldige større avvik i P_t . Dette vil en eventuelt kunne se på omsetningskurven.

Fordampingen av vann fra prøven starter allerede idet prøven blir tatt ut, og fortsetter helt til prøven er tørket. Det vannet som fordamper inntil den våte prøven er veid (P_1) vil føre til en systematisk feil i P_t (for høy P_t). Inntil prøvene er tatt ut av varmeskapet (50 °C) vil denne feilen være omtrent den samme på alle prøvene (absolutt). Idet prøvene står til avkjøling i ulike tidsrom vil ulike vannmengder fordampe. Feilen i P_t vil for alle prøvene ha samme fortegn, slik at usikkerheten i P_t ved opptegning av hastighetskurvene (standardavviket) blir mindre enn den reelle feilen. Kurven vil imidlertid være forskjøvet mot høyere verdier av P_t . Ved veining av et prøveglass fjernes urglasset som brukes som lokk, og dette fører til en raskere fordampning. En har funnet en fordampningshastighet på 1,4 mg H₂O/min. ved 25 °C (150 ml begerglass). Noe vann vil sitte igjen på urglasset, dette ble funnet til omkring 1 mg. Veining av alle glass med urglass vil kunne eliminere denne siste feilen.

Selv med urglass vil noe vann fordampe. Dette ble målt ved at et glass med prøve og urglass ble satt på vekten (med begge glassdører åpne) og ble veid med jevne mellomrom i 1/2 time (17 °C). Dette gav en fordampningshastighet på 40 mg H₂O/time. Dersom en antar at den største forskjellen på avkjølingstiden for glassene er 1 time, blir $\Delta P_1 = 0,04$ g. Ved gjentatt tørking fant en $\Delta P \approx 0,004$ g. Partiell derivasjon gir da:

$$\Delta P_t = \left[\left(\frac{P_t}{P_1 - P_2} \Delta P_1 \right)^2 + \left(\frac{P_1 - P_0}{(P_1 - P_2)^2} \Delta P_2 \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8:1)$$

når en setter $\Delta P_0=0$ og ser bort fra feil i utveide tilsatsmengder. Med verdier for $P_1=66$ g, $P_2=61$ g og $P_0=60$ g (vanlige verdier) får en:

$$P_t = 200 \text{ g/L og } \Delta P_t = 2 \text{ g/L}$$

ΔP_2 antar en kan skyldes svake hygroskopiske egenskaper hos PVC-partiklene. ΔP_t beregnet ut fra dette er derfor ikke så stor, den vil også avta med P_t .

Enkelte punkter på hastighetskurvene kan avvike mer enn dette fra den jevne kurven. En antar at dette skyldes tilfeldige forhold slik som groing (klumper) i latexen, forurensning av prøven o.l. Ved å tilpasse hastighetskurven en parabel etter minste kvadraters metode kunne en beregne standardavviket på P_t , idet tilpasningen ved jevne kurver ble meget god. Standardavviket ble funnet vanligvis å ligge omkring 1 g/L, altså noe mindre enn ΔP_t , men i samme størrelsesorden. (Programmet og utskriften er ikke vedlagt idet programmet også ble brukt til andre beregninger som ikke er tatt med i denne rapporten).

8.1.2 Forløp ved nydannelse

Kinetikkurvene både ved vanlige forsøk og ved forsøk med konkurrerende vekst blir vanligvis jevne og glatte kurver, idet ΔP_t som en ser er forholdsvis liten (bortsett fra enkelte tilfeldige større avvik). Ved forsøk som gav nydannelse (B-11 og B-12) har imidlertid kinetikkurvene et annet forløp. Som en ser av figur 19 følger kurvene omtrentlig forløpet til B-9 opp til 200-250 gPVC/L H₂O. Forløpet er deretter usikkert (to av prøvene fra B-12 virker uvanlig høye) inntil ca. 350 g PVC/L H₂O. Da har kurven sunket ned på et annet nivå, og ser deretter ut til igjen å ha en jevn stigning. Denne tendensen kan neppe skyldes feil i prøvetakingen, idet forsøkene B-11 og B-12 gav så si det samme resultat. Av innlysende grunner kan ikke tørrstoffet i den totale latexen avta, slik at det må være prøvene som gir lavere resultat enn det totale tørrstoffet i latexen.

En mulig forklaring på dette kan være at nydannelsen ved en viss omsetning fører til koagulering av en del av latexen på grunn av at overflatedekningen med emulgator blir meget lav når de nye partiklene har nådd en viss størrelse (stor overflate pr. L vann). Den delen av latexen som har koagulert kan så pga. røringsen bli slynget ut mot veggen i autoklaven (liten effekt av strømbryterne). Midt i bunnen av autoklaven der prøveuttaket skjer vil det da befinne seg mindre tørrstoff enn gjennomsnittlig i latexen, og tørrstoffet som måles blir for lavt. Det så ut som om den mengden som var utfelt deretter ikke øker vesentlig, idet omsetningen som måles igjen øker forholdsvis jevnt. Sluttlataxene fra B-11 og B-12 viste også en meget sterk groing (klumpdannelse). Det er mulig at det er de store partiklene som lettest koagulerer fordi det virker som om det er svært få partikler på bildene (se figur 18, B-12/5), forholdet ved start var 2:1 mellom antall små og store partikler. Dette kan imidlertid

ikke sies med sikkerhet, idet prepareringen til mikroskoperingen muligens kan forskyve forholdet noe.

Selv om ikke sentrifugalkraften fra røringen vil forårsake en tørrstoffgradient i latexen, vil store klumper ikke komme med ved prøveuttaket i noe tilfelle, idet bunnkranen åpnes svært lite når prøvene tas ut (høyt trykk). Store klumper vil neppe komme gjennom denne åpningen.

8.1.3 Reproduserbarhet, orden

Forsøkene B-11 og B-12 er reproduksjoner av hhv. B-9 og B-10. Disse ble foretatt for å undersøke reproduserbarheten av forsøkene, særlig da mht. konkurrerende vekst, men også på totalhastigheten. Da begge disse forsøkene gav nydannelse, måtte en gå over til en annen seedlatex med store partikler (B-6) og en fant at tiden ikke tillot ytterligere forsøk for å teste reproduserbarheten.

De nevnte forsøkene ble særlig utført fordi B-9 og B-10 gav klart avvikende kinetikkurver, selv om disse ifølge resultater fra tidligere arbeider (Ugelstad et al.) bare skulle avvike ubetydelig (dobbel så mange små partikler skulle gi en noe høyere hastighet for B-10). De videre forsøkene (B-13 ...) viser at kurven for B-10 ligger unormalt lavt, og at B-9 sannsynligvis har det riktige forløp. Årsaken til at B-10 har gått uvanlig sent kan være mulig feil i initiatormengde, mulig forurensning el.l. Hastigheten viser ellers samme tendens som en ville vente (jevn økning).

Forsøkene B-13 – B-18 viser at hastighetens avhengighet av partikkeltallet og -volumet er omtrent slik som en kunne vente etter det som er funnet av Ugelstad et al. for vanlige emulsjonspolymerisasjoner (maksimal orden mht. V_p lik $1/2$ og mht. N_t^w lik $1/6$). Forsøkene B-13, B-14 og B-15 viser en svak økning av dV_p/dt ved samme V_{pt} når V_{pa}^0 øker og V_{pb}^0 er konstant. Orden mht. N_t^w ligger omkring 0,1. Forsøk med samme V_{pt}^0 , men med forskjellige partikkelforhold (dvs. forskjellige N_t^w) viste vanligvis en økende hastighet med økende partikkel tall. Her kan en sammenlikne forsøkene B-15 med B-18 og B-14 med B-16 og B-17 (se figur 20). B-15 og B-18 hhv. B-14 og B-16 viser en økende hastighet med økende N_t^w når V_{pt}^0 er konstant. En skulle også vente at B-17 ville gå raskere enn B-14, men en fikk det motsatte resultat. Dette viser at reproduserbarheten i forsøkene enkelte ganger er dårlig, men at den vanligvis er god. Resultatene med B-17 kan muligens ha samme årsaker som B-10, selv om N_a^w/N_b^w her er helt forskjellige.

Ved variasjon i initiatorkonsentrasjonen (figur 21) ser en at orden mht. initiator er ganske nær $1/2$, idet hastigheten øker med en faktor på 1,4 når ρ^w dobles, og med 2 når ρ^w firedobles. Ved forsøkene med fettalkohol (figur 22) får en avtak i hastigheten på samme måte som ved andre forsøk med fettalkohol foretatt ved instituttet. F-205 og F-206 har så å si samme hastighet (F-206 noe høyere startvolum, selv om dette teoretisk skulle være det samme; dette kan skyldes utveiingen).

Når en betrakter kinetikkurvene ser en at målepunktene ligger på en glatt kurve nesten helt opp mot slutten av reaksjonen, men at de siste prøvene kan gi noe varierende verdier,

særlig for lave. Særlig prøver tatt fra sluttlampen viser en slik tendens. Dette skyldes sannsynligvis groing under polymerisasjonen. Ved prøvetaking fra sluttlampen forsøkte en å unngå å få med slike klumper, og en får da et ikke representativt tørrstoff innhold (for lavt). Prøver der en fikk med slike klumper viste imidlertid alt for høye verdier (B-14, figur 20). Det virker også som om forsøk med lave N_a^w/N_b^w gav mere groing enn forsøk med høyere forhold. Det kan skyldes at de store partiklene vil ha lettest for å agglomerere, noe som også bildene tyder på (økende forhold N_a^w/N_b^w). Dette kan imidlertid også skyldes prepareringen. Forsøkene med seed B-MIX og F-200 gav svært lite groing. Dette kan skyldes at deknningen på B-MIX er høyere enn 80 % som nevnt i bilag 4.2. Det kan også skyldes at F-200 ble stabilisert mot koagulering ved tilsatt av ekstra emulgator før dialysen. En begynnende koagulering på seedlatexen kan da tenkes å fortsette under polymerisasjonen til tross for at det blir tilsatt ekstra emulgator.

For å undersøke om det var en slik koagulering av latex som førte til nydannelsen ved forsøkene B-11 og B-12 ble det ved instituttet tatt bilder av denne latexen med og uten ultralydbehandling og med og uten tilsatt emulgator. En kunne ikke finne noen vesentlig forskjell på disse bildene, men det forekom enkelte større klumper. Det er også mulig at agglomeratene er så store at de ikke kommer med på griden ved prepareringen. En har i alle fall vanskelig for å tenke seg noen annen grunn til at forsøk B-11 og B-12 skulle gi nydannelse. En fikk også noe nydannelse ved forsøk B-13, men en tror at dette skyldes at en ligger på grensen mot for lave seedmengder (for lave N^w r), idet P_t^0 her bare var 29 g PVC/L H_2O .

8.2 Såpetitrering, overflatedekning

8.2.1 Feilregning

Mengde natrium laurylsulfat som må tilsettes latexen for å få en viss dekning er beregnet fra såpetitreringer som nevnt i punkt 6.4.3. Disse titreringene vil ha en viss usikkerhet som gir en usikkerhet i de størrelser som beregnes ut ifra dem. Mulige feilkilder er: Veifeil ved utveiling av latex, titrerfeil, målefeil i overflatespenningen og fordampning av vann fra prøven i løpet av titreringen. Titrerfeil og målefeil i overflatespenningen vil forårsake en unøyaktig bestemmelse av knekkpunktet og dermed av C_a . En kan også få systematiske feil som skyldes unøyaktig konsentrasjon på titrerløsningen.

Ut fra titreringene av B-3 (dialysert) og V-FT (med natrium oktylsulfat) har en funnet en rimelig usikkerhet i bestemmelsen av knekkpunktet på ± 2 når en setter reproduserbarheten i målingene av overflatespenningen til 0,3 dyn/cm (en rimelig verdi). Se forøvrig kurvene for V-FT i bilag 3.1 der maksimal feil i trekking av linjene er avsatt. Usikkerheten i beregnet vannmengde i latex ved knekkpunktet kan neglisjeres, idet vann tilsatt som natriumklorid løsning og vann i utveid latex dominerer (neglisjerbare måle- og veifeil). Usikkerheten i C_a (g emulgator/L H_2O v. knekkpunkt) blir derfor også 2 %, idet en har:

$$C_a = \frac{10V_k}{W_k} \quad (8:2)$$

V_k - titrervolum ved knekkpunkt

W_k g H₂O i latex ved knekkpunkt

(det er 10 g/L laurylsulfat i titrerløsningen)

Alle andre feil enn ΔV_k kan regnes som neglisjerbare i forhold til denne, derfor blir:

$$\frac{\Delta C_a}{C_a} = \frac{\Delta V_k}{V_k} \quad (8:3)$$

Setter en av ΔC_a på punktene for C_a som funksjon av polymerinnholdet kan en trekke linjer med maksimal og minimal vinkelkoeffisient. For V-FT^m får en:

Maksimal stigning: $S_a' = 15,0 \cdot 10^{-5}$ mol/g PVC

Minimal stigning : $S_a' = 12,7 \cdot 10^{-5}$ mol/g PVC

med middelverdi på $13,8 \cdot 10^{-5}$ mol/g PVC nær den funne verdi på $13,7 \cdot 10^{-5}$ mol/ g PVC.

Usikkerheten i S_a' kan da settes:

$$\Delta S_a' = \frac{1}{2} (15,0 - 12,7) \cdot 10^{-5} = \underline{1,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g PVC}}$$

eller ca. 8 % av S_a'

Usikkerheten vil øke med økende V_k , men den kan gjøres mindre ved å foreta flere titreringer (flere paralleller). En har også foretatt prøver på titreringen av B-3 (dialysert), og dette gav samme resultat. Det virker derfor som om en $\Delta S_a'$ på ca. 8 % er rimelig.

Når en benytter såpetitreringer for å bestemme midlere overflate-diameter, benytter en summen $C_a + C_i$ for beregning av S_a , D_s og N_s^w . C_i er beregnet fra opprinnelig emulgator i latexen som er utveid, og dessuten fra samme vekter og titrervolumer som er brukt til beregning av C_a . Feilen i C_i blir derfor ubetydelig når latexen ikke er dialysert, og feilen i $C_a + C_i$ blir mindre enn feilen i C_a . $\Delta C_i = 0$ gir:

$$\Delta(C_a + C_i) = \Delta C_a$$

Er f.eks. $C_a \approx C_i$ blir:

$$\frac{\Delta(C_a + C_i)}{(C_a + C_i)} = \frac{\Delta C_a}{2C_a} = \frac{1}{2} \frac{\Delta C_a}{C_a} \quad (8:4)$$

Feilen i D_s og N_s^w blir altså halvparten av feilen i S_a' (relativt) ved 50 % dekning på opprinnelig latex. D_s vil altså variere fra ca. 8 % og nedover avhengig av latexen som titreres.

I forsøkene med konkurrerende vekst benyttes en dekning på 80 % av tilsatt emulgator ved titrering til 100 % dekning. Usikkerheten i dekningen blir da:

$$80 \% \cdot 0,08 = \underline{6,4 \% \approx 6 \% \text{ absolutt}}$$

8.2.2 Dialyse, V-FT

Ved dialysen får en fjernet initiator og puffer fra latexen, men det er ikke sikkert om emulgatoren fjernes, og om dette skjer er det ikke sikkert at det skjer fullstendig. Årsaken til dette kan være at emulgatoren vil være adsorbent til partiklene og/eller at emulgator-molekylene er såpass store (C_8 og C_{12}) at de ikke diffunderer gjennom cellulosefilmen.

Ved titringene av B-3 før og etter dialyse fikk en S_a' hhv. $11,5$ og $11,2 \cdot 10^{-5}$ mol/g PVC. Differansen ligger her innenfor forsøksfeilen, og dette kan da tyde på to ting: Enten vil ikke oktylsulfaten forsvinne ved dialysen, eller oktylsulfaten er adsorbent i så liten grad til partiklene at titring med eller uten oktylsulfat (ca. 1 g/L) vil gi samme resultat. Det er kjent at natrium oktylsulfat er forholdsvis løselig i vann, og at det mye heller vil foreligge i løsning enn adsorbent til partikkeloverflaten (såpetitring med denne er derfor lite gunstig). For å undersøke om oktylsulfaten forsvinner ved dialysen, ble forsøket V-FT utført som beskrevet i punkt 6.4.3 og bilag 3.3. Titringene før og etter tilsats av oktylsulfat gav S_a' hhv. lik $14,8$ og $14,0 \cdot 10^{-5}$ mol/g PVC. Differansen ligger også her innenfor forsøksfeilen, og dette viser at oktylsulfat i dette tilfelle (liten overflate pr. L vann) kun i liten grad adsorberes til overflaten, eller at den evt. byttes ut under titringen. Dette skulle en i så fall se på titerkurvene, men disse viser ingen forskjell.

Etter at prøven med oktylsulfat hadde stått i 6 uker ble den titerert på nytt. Dette gav $S_a' = 13,7 \cdot 10^{-5}$ mol/g PVC. Differansen fra de forrige titringene ligger også her innen forsøksfeilen, men en har en svakt avtagende tendens i S_a' (ubetydelig). Dette viser at likevekten ved adsorpsjon av emulgator på overflaten innstiller seg raskt, sannsynligvis i løpet av få minutter, og det bekrefter de tidligere antakelsene om at oktylsulfaten kun adsorberes i liten grad. En kan derfor ikke fra dette si om emulgatoren forsvinner ved dialyse.

Resultater fra titringene av seed latex F-200 (kurver, bilag 3.1), før tilsats av natrium laurylsulfat, etter tilsats og etter dialyse tyder på at laurylsulfat delvis fjernes ved dialysen ($S_a' = 3,30$ og $4,25 \cdot 10^{-5}$ mol/g PVC hhv. før og etter dialyse). Det er derfor trolig at natrium oktylsulfat som er mindre molekyler også fjernes ved dialysen. Dette berettiger desto mer den forenklingen som er gjort ved beregning av overflatedekning til konkurrerende vekst, idet en her har sett bort fra eventuell oktylsulfat. Det ville være interessant dersom det kunne utføres forsøk der natrium oktylsulfat i latexen, evt. dialysevannet, kunne analyseres på annen måte enn ved såpe titring.

Når en ser på D_s beregnet ved titringene og sammenlikner med \bar{D}_{ar} fra partikkelmålingene (bilag 12) ser en at D_s vil være lavere enn \bar{D}_{ar} , men at forskjellen avtar med økende diameter. Dette skyldes sannsynligvis at det ved beregning av D_s er antatt en konstant a_s , mens a_s for natrium oktylsulfat vil være lavere enn for laurylsulfat (mindre molekyler). Når diameteren (overflaten) øker, vil innvirkningen av oktylsulfaten avta, og D vil nærme seg \bar{D}_{ar} . En kan evt. korrigere for dette ved i likning (4:164) bytte ut $S_a a_s$ med $\Sigma S_a a_s$ og benytte en lavere a_s for oktylsulfat. Sannsynligvis er $a_s = 50 \text{Å}^2$ for laurylsulfat også noe høy. Den kan også variere noe (med f.eks. saltkonsentrasjonen).

8.3 Korrelasjonsmetoder, forsøksbetingelser

Når det gjelder forsøkene med konkurrerende vekst kan en benytte mange forskjellige metoder til korrelasjon av resultatene. Antall variable størrelser øker i forhold til vanlige emulsjonspolymerisasjon, idet en i tillegg kan variere på forholdet mellom antallet og diameterne av små og store partikler. Det er derfor spørsmål om hva som er den beste metoden for å systematisere resultatene. En kan f.eks. beregne eksperimentelle ordener mhp. de forskjellige størrelsene, slike som V_{pt} , V_{pa} , N_a^w , N_b^w , D_a , D_b , initiatorkonsentrasjonen osv. Det er imidlertid usikkert hvor mye slike ordener vil fortelle en, og dessuten hvor sikkert de kan bestemmes ut fra et forholdsvis lite antall målepunkter. Når det gjelder totalstørrelsene V_{pt} og N_t^w vil en sannsynligvis få omtrent de samme ordener som ved vanlige forsøk; dette vil også gjelde initiatorkonsentrasjonen. Dette er vist i punkt 8.1.3. Når det gjelder D_a , D_b osv. er en først og fremst interessert i den relative veksten av D_a i forhold til D_b , hvordan f.eks. forholdet mellom dem vil forandre seg med tiden og med forsøksbetingelsene. Avsetting av f.eks. D_a som funksjon av tiden gir en forholdsvis dårlig oversikt, atskillig bedre blir den dersom en setter av D_b som funksjon av D_a eller omvendt. En vil da lettere se hvordan den relative veksten er. Modellen som er benyttet av Vanderhoff et al. vil som nevnt i punkt 4.3.2 gi en meget god oversikt over de eksperimentelle resultatene, og den har fordelen av å være ganske enkel. Selvsagt kan det settes opp andre modeller der f.eks. partikkeltallene og initiatorkonsentrasjonen kan trekkes inn, men slike modeller vil neppe være særlig mer fysikalsk korrekte enn en enkel modell fordi de virkelige sammenhengene er mye mere kompliserte. En har derfor i stedet konsentrert behandlingen om den modellen som er benyttet av Vanderhoff et al., idet en betrakter likning (4:51) som definisjonslikning for x . Som en tilleggsbehandling er det også satt opp D_b som funksjon av D_a , idet en her kan benytte likning (4:52) direkte. Når det gjelder likninger som beskriver veksten mer eksakt slik at en også får med de andre forsøksvariable, har en basert seg på de teoretiske utledningene gitt i punkt 4.3.3 f.f. Disse har den fordelen at de bygger på reelle fysikalske forhold.

I beregninger fra partikkelmålingene finner en de forskjellige slags middeldiameterne \bar{D}_n , \bar{D}_v osv. Det er da allment antatt at det er mest korrekt å bruke \bar{D}_v i beregninger av det slaget som er foretatt. For noenlunde monodisperse latexer vil ikke forskjellen på de ulike diameterne være så stor at det skulle gi så store avvik om en benyttet andre diametere, men en har antatt at det i alle tilfeller er \bar{D}_v som er den mest korrekte her.

I forsøkene kan alle forsøksbetingelsene varieres innen visse grenser slik at en kan bestemme den relative veksten under mange forskjellige forhold. Betingelser som det særlig er aktuelt å variere er N_a^w , N_b^w , D_a , D_b og initiatorkonsentrasjon (mulig også temperatur og emulgatordekning). Det lønner seg da å systematisere forsøkene ved at de fleste størrelsene holdes konstant, mens bare få, helst bare en, varieres. Dette vil da vise innflytelsen av denne størrelsen. Når en slik størrelse varieres vil også avledede størrelser variere, slik som N_t^w , V_{pt} o.l. Det vil være vanskelig å kunne variere på bare en slik størrelse, idet f.eks. V_{pt}^0 vil variere med N_t^w når N_a^w , N_b^w , D_a og D_b er konstante. Dette kan en avhjelpe ved å lese av reaksjonstiden fra kinetikkurvene ved samme V_{pt} , deretter finne D_a/D_a^0 fra D_a som funksjon av tiden og deretter x . På liknende måter kan en holde andre størrelser konstante, f.eks. D_a , V_{pa} osv. Det

er derfor mange måter å behandle forsøksresultatene på, men på grunn av den tiden som var til rådighet hadde en ikke anledning til å foreta alle slike behandlinger.

Etter at forsøkene med seed ikke gav særlig brukbare resultater, fant en ut at en først og fremst ville variere på partikkeltallene og de totale seedmengdene, slik at det ved samme totale seedmengde V_{pt} ble foretatt forsøk med varierende N_a^w/N_b^w . Ved så å øke eller minske et av partikkeltallene fikk en en annen V_{pt}^0 der det igjen kunne foretas forsøk med varierende N_a^w/N_b^w . Da mengden seed til disse forsøkene (B-6) var begrenset, kunne det bare foretas 6 slike forsøk med totale seedmengder mellom ca. 30 g og ca. 70 g (forsøkene B-13 – B-18).

Etter at en ny seed b var fremstilt (F-200) kunne en også foreta forsøk med varierende initiatorkonsentrasjon, idet denne ble doblet og satt ned til fjerdedelen av det som vanligvis ble brukt ($3 \cdot 10^{-3}$ mol/L H_2O). Denne latexen gav også nok seed til to forsøk med tilsats av fettalkohol der N_a^w/N_b^w ble variert mens V_{pt}^0 ble holdt konstant. Idet forsøkene og behandlingen av resultatene var meget tidkrevende, ble det ikke tid til flere forsøk der det f.eks. kunne foretas variasjon i partikkelstørrelsen og variasjon av N_a^w/N_b^w og V_{pt}^0 over videre grenser.

8.4 Diamettermålinger, feil i x

Ved måling av partikkeldiameterne på partikkelstørrelsesanalysatoren ble det som nevnt i punkt 6.4.2 målt ca. 1000 partikler på seedlatexer og ca. 500 av hver størrelse pr. punkt under forsøkene med konkurrerende vekst. Så lenge det ikke foretas et uendelig antall målinger vil alltid den midlere diameteren (beregnet etter de forskjellige formlene) og fordelingskurven være beheftet med en viss usikkerhet, og denne vil avta jo flere partikler som måles. Dette er behandlet av Montgomery (19) som har beregnet hvor mange partikler en må måle for med 99 % sikkerhet å kunne finne en midlere diameter, resp. fordelingskurven med en maksimal feil på 5 %. Han har beregnet kurver over nødvendig antall målinger som funksjon av karakteristiske størrelser i fordelingsfunksjonen (hvor stor del av partiklene som har diameter større, evt. mindre enn en gitt del av det totale antallet). Etter disse kurvene skulle en i de gitte tilfellene greie seg med å måle ca. 50 partikler for å få maksimalt 5 % feil. Han oppgir også at for halvering av feilen må antallet omtrent firedobles. Nå er en feil på 5 % for stor til å kunne godtas uten videre i disse forsøkene; for å finne omtrent hvor mange partikler som burde måles, ble det foretatt forsøk med måling av B-9/4 og forøvrig også av enkelte prøver fra andre forsøk dersom partiklene virket uskarpe. På B-9/4 ble registerstanden skrevet opp etter at det var målt ca. 50, 100, 300 og 450 partikler (se bilag 12). En fikk da en diameter som avtok fra 2290 Å ved 50 partikler til 2280 Å ved 455 partikler. Dersom en antar at denne siste er mest riktig, vil feilen ved ca. 50 partikler være 90 Å, eller 4 %, altså virker det som om de angitte kurvene i (19) stemmer bra. En ser også at etter 300 partikler forandrer \bar{D}_v seg svært lite (8 Å, ca 0,4 % fra 301 til 455 partikler). Fra B-9/2 (store partikler, prøve 3 og 4) finner en at \bar{D}_v forandrer seg fra 3114 til 3042 Å (ca. 2 %) når antall målte partikler øker fra 346 til 520. I B-9/5 (små partikler, prøve 1, 2 og 3) forandret \bar{D}_v seg lite, fra 2477 ved 147 partikler til 2452 ved 545 partikler. (ca. 1 %).

Det virker som om den midlere diameteren ved noen forsøk er så å si konstant etter at et par hundre partikler er målt, mens den ved andre forsøk stadig forandrer seg, og da helst i samme retning. Dette skyldes sannsynligvis skarpheten av bildene, og om alle bildene er tatt ved samme fokusering. Vanligvis fikk en ikke nok partikler ved bare å måle på ett bilde. Går en da over på andre bilder som ikke er fokusert likt, vil en kunne få en konstant økning eller et avtak i når en stadig måler flere partikler, og disse legges til de gamle. Det er derfor viktig at alle bildene en bruker har samme skarphet. Det virker da som om en kan få \bar{D}_v med en feil på $\pm 1\%$ etter at det er målt 300-500 partikler. Derfor ble dette ansett som tilfredsstillende ved forsøkene med konkurrerende vekst, idet en økning i antall målte partikler ville øke arbeidet med målingene betraktelig. En skulle altså kunne oppnå en relativ nøyaktighet i D_a og D_b i forhold til hverandre på 1% , dvs. en nøyaktighet i D_b/D_a på $1 \cdot \sqrt{2} = 1,4\%$. Dette skyldes at D_b/D_a vil være uavhengig av forstørrelsen på bildene når den relative nøyaktigheten i målingene er den samme.

En kan nå finne feilen i eksponenten x som skyldes feil i D_b/D_a og D_a/D_a^0 når absolutte feil i D_a^0 , D_b^0 og D_a neglisjeres. For å finne x er det tegnet opp deler av referansekurvene gitt på figur 26 i forstørret målestokk for to områder av D_a/D_a^0 , 1,5 og 2,5. Det er valgt en midlere verdi på x lik 2,4.

$D_a/D_a^0 = 1,5$ gir:

$$D_a = 1,5 \cdot 1003 \approx \underline{1500 \text{ \AA}}$$

$$D_b = \underline{2830 \text{ \AA}} \text{ idet } D_b/D_a = \underline{1,886}$$

$$\text{En har: } \Delta \left(\frac{D_a}{D_a^0} \right) = \frac{D_a}{D_a^0} \left| \frac{\Delta D_a}{D_a} \right| \quad (8:5)$$

$$= 1,5 \cdot 0,01 = \underline{0,015}$$

$$\Delta \left(\frac{D_b}{D_a} \right) = \frac{D_b}{D_a} \left[\left(\frac{\Delta D_a}{D_a} \right)^2 + \left(\frac{\Delta D_b}{D_b} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8:6)$$

$$= \sqrt{2} \frac{D_b}{D_a} \left| \frac{\Delta D_a}{D_a} \right| \quad (8:7)$$

$$= \sqrt{2} \cdot 1,886 \cdot 0,01 = \underline{0,027}$$

idet $\frac{\Delta D_b}{D_b} = \frac{\Delta D_a}{D_a}$ i dette tilfellet (1 %)

Når avviket på D_b/D_a er størst positivt vil samtidig avviket på D_a/D_a^0 være størst negativt (D_a minst mulig), og maksimal feil i x finnes ved å trekke diagonalen i feilrektangelet på figur 37 nedenfor, fra øverste venstre til nederste høyre hjørne. Av figuren finner en da:

$$\Delta x = 0,07$$

$D_a/D_a^0 = 2,5$ gir på samme måte:

$$D_a = 2,5 \cdot 1003 = 2508 \text{ \AA}$$

$$D_b = 4080 \text{ \AA} \text{ da } D_b/D_a = 1,631$$

$$\Delta \left(\frac{D_a}{D_a^0} \right) = 2,5 \cdot 0,01 = 0,025$$

$$\Delta \left(\frac{D_b}{D_a} \right) = \sqrt{2} \cdot 1,631 \cdot 0,01 = 0,023$$

Som fra figuren gir: $\Delta x = 0,04$

Δx beregnet på denne måten vil altså øke med avtagende D_a/D_a^0 . Når D_b/D_a øker vil en få høyere verdier for x . $\Delta(D_b/D_a)$ vil også øke, men samtidig vil avstanden mellom linjene for de ulike x øke, slik at Δx ikke vil forandres i vesentlig grad, iallfall så lenge $2 < x < 3$.

Feilen som er beregnet ovenfor er den minste usikkerheten en kan vente å oppnå dersom usikkerheten i D_a^0 og D_b^0 er null og dersom det ikke foreligger feil i bildeforstørrelsen. Dersom en fremdeles kan gi sikre verdier for D_a^0 og D_b^0 , men har en feil i bildeforstørrelsen på f , eks, 5 %, vil dette ikke gi større feil i D_b/D_a fordi D_b og D_a vil forandres like mye relativt, mens ΔD_a vil bli 5 % slik at $\Delta(D_a/D_a^0) = 5\%$. Denne er uavhengig av $\Delta(D_b/D_a)$ som har samme verdi som ovenfor. Ved å sette av $\Delta(D_a/D_a^0)$ på figuren for de to verdiene av D_a/D_a^0 finner en $\Delta x = 0,10$ resp. $0,04$ (middelverdier). For å finne den totale Δx i de to tilfellene må en sette:

$$\Delta(D_a/D_a^0) = 1,5: \Delta x = (0,07^2 + 0,10^2)^{1/2} = 0,12$$

$$\Delta(D_a/D_a^0) = 2,5: \Delta x = (0,04^2 + 0,04^2)^{1/2} = 0,06$$

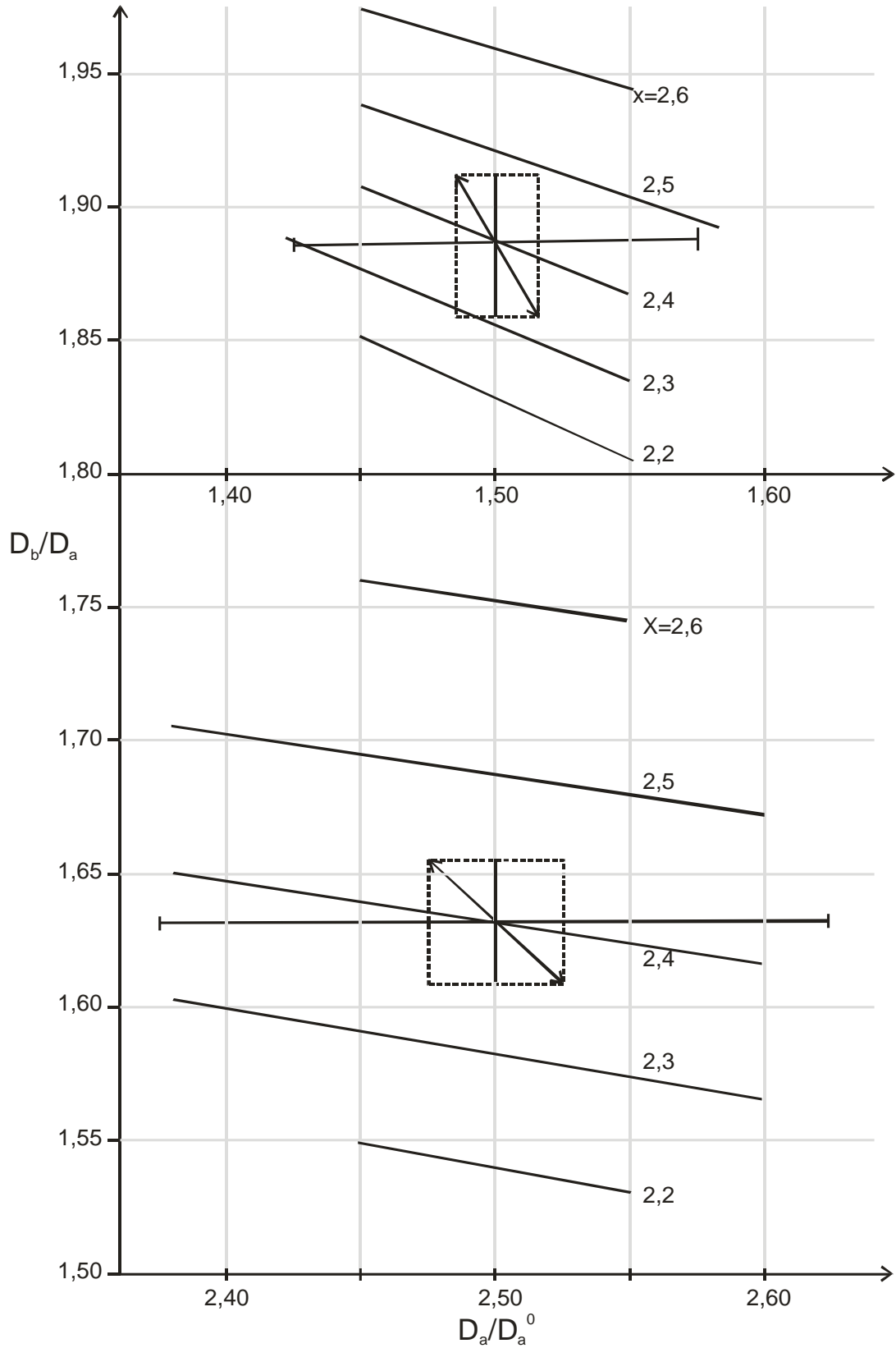
En feil i forstørrelsen ved lave $\Delta(D_a/D_a^0)$ ser en kan føre til store feil i x , mens feilen blir mindre ved høyere D_a/D_a^0 . Er f.eks. forstørrelsen (på D_a og D_b) større enn oppgitt, vil D_a/D_a^0 være for stor og x dermed også for stor. Dette kan en se av formelen:

$$D_r = D_f/L \tag{8 :8}$$

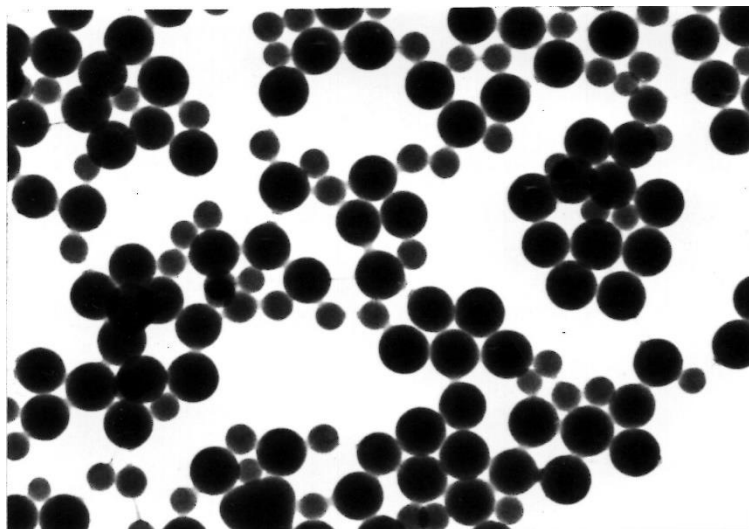
D_r - virkelig diameter på partikkel

D_f - diameter målt på bilde, $D_r [=] D_f$

L - forstørrelsen på bildet

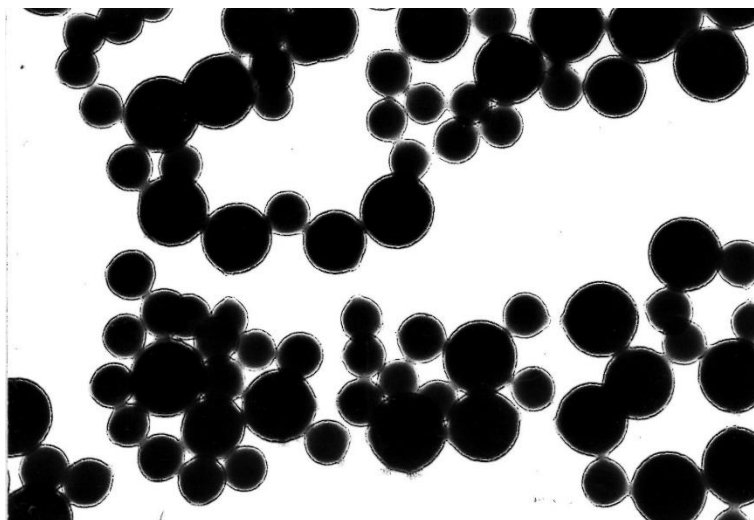


Figur 37. Feilregning i x. Referansekurver med inntegnede feilrektangler og -områder.



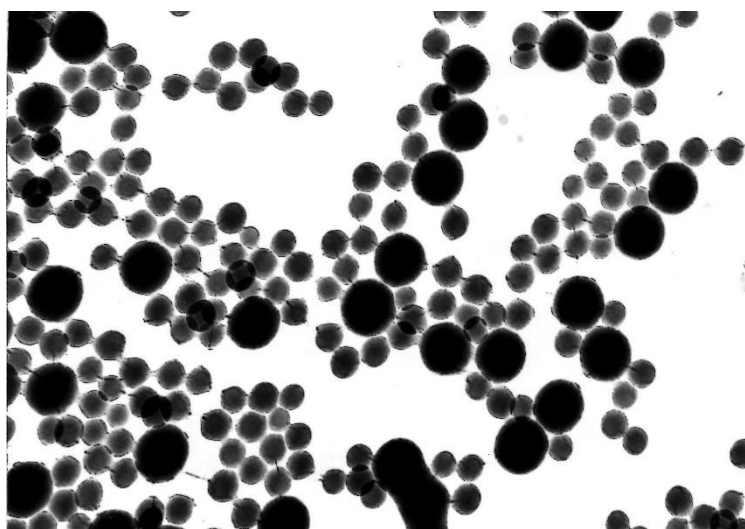
Figur 38. Bilde tatt ved 6x2600x forstørrelse (B-18/5).

Alle bilder av seed ble målt ved 24000x forstørrelse (8000x på mikroskopet og 3x på forstørrelsesapparatet). Bilder fra forsøkene med konkurrerende vekst ble også målt ved denne forstørrelsen helt til de store partiklene ble for store til å kunne måles (se figur 17) ($D_r \geq 10 \text{ mm}$). Disse bildene ble da i stedet forstørret 2 ganger på forstørrelsesapparatet (16000x). I og med at partiklene var blitt såpass store, måtte en ta mange bilder (4 - 5) av samme prøve for å få med de ønskede 300-500 av hver størrelse. I stedet gikk en derfor over til å ta disse bildene ved 2600x på mikroskopet og deretter forstørre dem 6 ganger (15600x). Dette gav et mye større partikkelantall (opptil 9 ganger så mange) pr. negativ, og en greide seg derfor med to negativer pr. prøve. Det viste seg imidlertid at disse bildene gav for store partikkeldiametre, slik at x etter det som er vist ovenfor ble for høy sammen med D_a/D_a^0 . Punktene på kurvene for $x=f(D_a/D_a^0)$ rykket derfor oppover mot høyre. Ved måling av de samme partiklene tatt ved 24000x og 15600x fant en at denne siste forstørrelsen ville tilsvare 17200x dersom en gikk ut ifra at bildene tatt ved 24000x hadde riktig forstørrelse. D_r skulle altså være ca. 10 % mindre, og dette skulle som nevnt foran gjelde både for store og små partikler. Målingene som var foretatt ved 15600x forstørrelse ble derfor korrigert til 17200x. Dette er avmerket med en K på skjemaene i bilag 6. Hvorvidt det er mikroskopet eller forstørrelsesapparatet som er skyld i denne feilen er vanskelig å si, men etter målinger kan en sannsynligvis gå ut ifra at feilen ligger begge steder. Det kan også hende at den subjektive bedømmelsen av partikkel størrelsene ved målingene har betydning selv om bildene var forholdsvis skarpe, se figur 38 (B-18/5). En feil som bare skyldes forstørrelsen vil forårsake en forskyvning av punktene på figur 23 - 25 langs en linje gjennom origo (konstant D_b/D_a).



Figur 39. Eksempel på sterkt overfokuset bilde

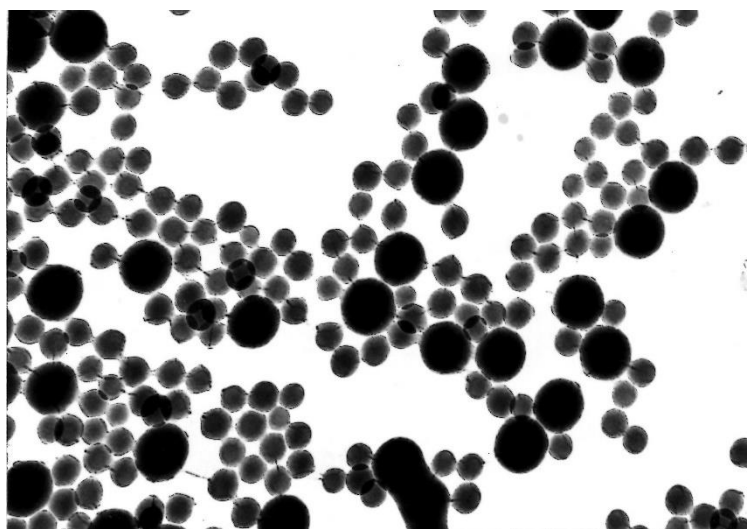
Målinger på bilder ved 16000x (foretatt på partikkelstørrelsesanalysatoren) gav også avvik fra målingene på bilder ved 24000x. Her vil ikke mikroskopets forstørrelse spille inn, og målinger foretatt direkte med mm-mål på de samme bildene forstørret 2 og 3 ganger viste ingen vesentlig forskjell i beregnet D_r . Det er derfor mulig at det er bedømmelsen av partikkelstørrelsen ved målingene som kommer inn, særlig for de små partiklene. Dersom disse bedømmes for store vil som vist foran x bli for liten når de store partiklene bedømmes korrekt. Her kan det også imidlertid komme inn feil i de store partiklene og det endelige resultat er vanskelig å forutsi. Feilen kan da lett overskride 1 % som funnet foran. En slik feil er sannsynlig, idet forsøkene F-205 og F-206 der målingene ble foretatt av instituttpersonale gav en negativ P_t (ber. - målt). Bedømmelsen av partikkel størrelsen var her tydelig forskjellig.



Figur 40. Sannsynligvis overfokuset bilde fra B-15/1 som gir for høy D_a .

En annen mulighet for feil er fokuseringen på elektronmikroskopet. En feil i fokuseringen vil gi en tydelig feil i forstørrelsen, og denne feilen kan bli betydelig. En overfokusering vil gi en ring rundt partiklene, og forstørrelsen blir for stor, se figur 39. Det samme er tilfelle ved underfokusering der bildene blir noe uskarpe. Det er i dette tilfelle også vanskelig å innstille lysflekken på partikkelstørrelsesanalysatoren korrekt, og diameteren måles lett feil. Dersom bildene fra samme målepunkt ikke er likt fokusert, vil en derfor kunne få en stor spredning på diameteren (stor σ) og diameteren vil forandre seg med antall målte partikler når en måler på flere bilder med ulik fokusering. Det er sannsynligvis dette som er tilfelle ved f.eks. forsøk B-9/4 som omtalt foran. Av dataene i bilag 12 ser en også at σ_a her varierer forholdsvis sterkt. Ved en slik feil i fokuseringen vil en få en lik absolutt feil i D_a og D_b i tillegg til den relative feilen i D_a som skyldes forstørrelsen. Får en bilder med f.eks. ringer rundt partiklene vil forstørrelsen bli for stor, dvs. D_a blir relativt for stor, og x for stor. Den absolutte feilen vil imidlertid gi for lav D_b/D_a idet D_a påvirkes mest. Dette vil få x til å avta. Den endelige effekten på x er derfor vanskelig å forutsi, men det er ikke sikkert at den vil bli så stor. D_a/D_a^0 vil imidlertid sikkert bli alt for stor. Et typisk eksempel på dette har en i B-15/1, på figur 20 og 21 (kurver) og figur 40 (bilde). Ved sammenlikning med de andre målepunktene ser en at dette punktet har en altfor høy verdi for D_a/D_a^0 . x er noe usikker, idet de andre punktene også inneholder den vanlige usikkerheten.

En har også lagt merke til at på noen bilder synes det å være et slags belegg utenpå partiklene, en slags hinne som gir uklare partikler og også gir for høy diameter. Et godt eksempel på dette er latex B-MIX der dekingen med emulgator ifølge bilag 4.2. er høyere enn 80 %. Figur 41 viser dette. Beregning av D_a^0 for denne fra måling av B-8 og B-3 (bilag 4.4) gav en diameter omkring 1150 Å (maks. 1200 Å). Målinger på B-MIX (tilsatt emulgator) gav imidlertid 1300 Å i diameter, dvs. enda høyere enn B-8 (1240 Å). Dette skyldes sannsynligvis det belegget en ser på figuren. Det er noe usikkert hva dette kan skyldes, men en kan tenke seg at det er emulgator som muligens binder noe vann (hydrofile egenskaper) til tross for høyvakuum i mikroskopet. Det pågår for tiden undersøkelser ved instituttet av betydningen av emulgatoren på diametermålingene.



Figur 41. Beleggdannelse som gir uklare og for store partikler. B-MIX.

De verdiene som er brukt for diameterne som tilsvarer de ulike intervaller på partikkelstørrelsesanalysatoren ved en gitt forstørrelse fikk en oppgitt ved instituttet. Etter en stund ble det imidlertid oppdaget at disse verdiene sannsynligvis var noe for høye. Målinger av største og minste diameter på lysflekken på analysatoren gav grenseverdier på 1,0 og 10,0 mm, mens de verdiene som var benyttet var h. h. v. 1,1 og 10,3 mm (produsenten av apparatet oppgir 0,7 og 9 mm, men dette kan ikke stemme). Da en var kommet såpass langt i arbeidet med oppgaven, fant en at det ikke hadde særlig hensikt å korrigere alle de beregnede diameterne og skrive ut nye tabeller for beregning av x . En forendring i diameteren innvirker også på alle utledede størrelser, slik som f.eks. N^w . Alle diametere vil bli noe mindre (3 - 5 %, størst avvik for små partikler). B-3+5 og B-6 vil få \bar{D}_v på hhv. 955 og 2113 Å. Det gir:

$$D_b^0/D_a^0 = 2,212$$

$$\text{B-13/3 gir: } D_a = 2324 \text{ \AA}$$

$$D_b = 3724 \text{ \AA}$$

$$D_a/D_a^0 = 2,433$$

$$D_b/D_a = 1,603$$

$$x = 2,2 \text{ gir: } D_b/D_a = 1,570$$

$$x = 2,3 \text{ gir: } D_b/D_a = 1,617$$

$$\text{Altså: } x = \frac{1,603 - 1,570}{0,1(1,617 - 1,570)} + 2,20 = \underline{2,27}$$

De gamle verdiene gav $x = 2,28$

Konklusjonen er at x derfor vil forandres lite, og en valgte da å benytte de gamle verdiene. Korreksjonen på figurene som gir D_b som funksjon av D_a blir heller ikke så stor, og punktene vil forskyves omtrent langs linjen fra (D_a^0, D_b^0) (dette er årsaken til den lille forskyvningen i x).

Så lenge D_a^0 og D_b^0 er korrekte vil en derfor få en feil i x som varierer noe, den ligger vanligvis omkring 2 - 3 %, men kan ved ugunstige tilfeller bli atskillig større (opp mot 10 %) som det er redegjort for i det foregående. De resultatene som en fikk etter hvert gav imidlertid en indikasjon på at verdiene for D_a^0 på seed B-3+5 og seed B-MIX var for lave. For det første virker det som om D_a øker uvanlig raskt i starten av reaksjonen opp til første trykkprøve. Dette ser en tydelig f.eks. på figur 28, avstanden fra start til prøve 1 er alltid større enn fra prøve 1 til 2 selv om tidsforskjellen er den samme. Denne tendensen fortsetter ikke ved de følgende prøvene (se bilag 6). En liknende tendens ser en på figur 24, idet krumningen på kurven for $D_b = f(D_a)$ vanligvis blir størst i starten.

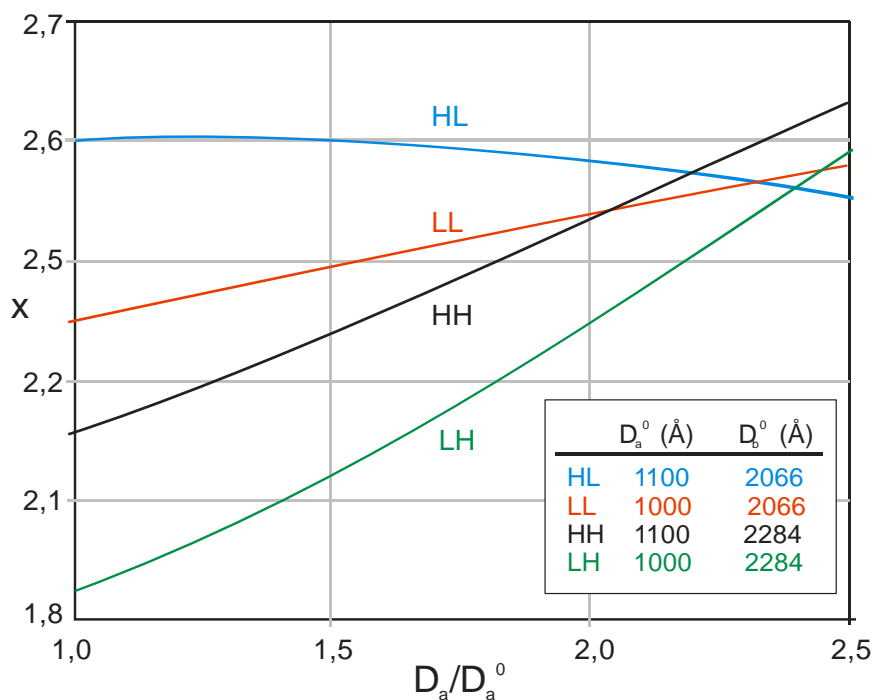
En annen antydning om at D_a^0 er for liten får en når en betrakter seed B-MIX. Beregninger (bilag 4.4) gav her en midlere diameter på 1150 Å og spredning på 140 Å. En skulle likeledes vente en fordelingskurve med to topper. Måling på B-MIX gav imidlertid en midlere diameter på 1300 Å, som nevnt og en spredning på 94 Å. Fordelingskurven har bare

en topp. Den høye diameteren kan skyldes de faktorer som er omtalt, men spredningen skulle iallfall ikke forandres så mye som det her er tilfelle. Det er derfor en mulighet for at diameteren på B-3+5 er større enn 1003 Å, maksimalt kan en tenke seg den på 1100 Å. Dette vil da gi en spredning på B-MIX omkring 100 Å og en beregnet diameter på ca. 1200Å. Dette synes å være i bedre overensstemmelse med de andre diametermålingene. En høyere diameter (spredning) på B-3+5 kan enten skyldes feil i bildene av B-3 og/eller at latex B-5, som det ikke ble tatt bilder av og som ble blandet med B-3, hadde en høyere middeldiameter. B-5 ble fremstilt på samme måte som B-3, og diameteren skulle derfor være den samme, men etter som en fikk såpass stort avvik på B-8, kan en også tenke seg at B-5 avvek noe.

På grunn av den usikkerheten i D_a^0 som det er redegjort for, fant en det riktigst å foreta beregningene av bl.a. x med begge de alternative verdiene. Den riktige verdien kan da tenkes å ligge et sted mellom disse grensene. Innflytelsen av D_a^0 på x kan en finne ved å sammenlikne verdiene som er beregnet for de to diameterne. En kan f.eks. sammenlikne figurene 28 og 29. Økningen i D_a^0 med 10 % ser en da vil forårsake en økning i x . Denne økningen er størst, 0,3 - 0,4 ved lave D_a/D_a^0 (0,3 - 0,5) og avtar med økende D_a (ca. 0,1 ved $D_a/D_a^0 = 3,0$), dette tilsvarer fra ca. 15 til 4 % x . Tendensen i x blir da en annen, se punkt 8.5.

En kan også tenke seg en feil i D_b^0 . En ser nemlig at beregnede og målte tørrstoffer stemmer dårlig overens, noe som kan skyldes for høy N^w . Særlig gjelder dette forsøkene med seed (B-13 - B-18). Nå blir overensstemmelsen bedre når D_a^0 økes, idet N_a^w da avtar. Det vil likevel være en viss forskjell mellom P_t (ber.) og P_t (målt). Denne vil øke med økende omsetning, noe som kan skyldes at også D_b^0 er for lav. Dersom D_b^0 økes, vil N_b^w avta og overensstemmelsen blir bedre. x vil da imidlertid igjen avta, noe som kan virke mindre sannsynlig. Det er derfor mulig at reproduserbarheten i D_b^0 ved fremstillingen av seed ikke er så dårlig som en har gått ut ifra, men at feilen kan ligge andre steder (mikroskoperingen). En ser dette også av at seeden med størst middeldiameter (F-200, 2390 Å) enkelte ganger gir negative P_t (ber. -målt), og at B-7 (2320 Å) ikke gir så stor uoverensstemmelse som B-6 (se forsøk B-9 og B-10).

En antydning om hvilken innflytelse på x forandringer i D_a^0 og D_b^0 har kan en finne av figur 42. Her er differensielle verdier av x beregnet på den beskrevne måten for to ulike verdier av D_a^0 og to av D_b^0 (10 % forskjell), altså for 4 kombinasjoner. De differensielle verdiene for x vil variere mer enn integralverdiene (se også punkt 8.6), mens startverdiene og tendensen er den samme. Det er benyttet data fra forsøk B-13 (korrigerte verdier). En ser tydelig den samme tendensen som er beskrevet ovenfor; høyere D_a^0 vil gi høyere x , mens høyere D_b^0 vil virke i motsatt retning. Forandringer i D_b^0 (relativt) gir den største forandringen i x (fordi D_b^0 er størst). Når forholdet D_b^0/D_a^0 er omtrent konstant, ser en at x ikke vil forandres så mye (bare D_a/D_a^0 forandres). En ser også at ved $D_a/D_a^0 \approx 2,3$ vil en få omkring samme verdi for x får alle de fire kombinasjonene. Dette kan tyde på at x går mot en tilnærmet konstant verdi, noe også de beregnede integral- verdiene tyder på (på figur 42 gjelder ikke tilpasningen stort over $D_a/D_a^0 = 2,5$ fordi kurvene da blir ekstrapolasjoner som er svært unøyaktige).



Figur 42. Feilregning på forsøk B-13. Differensielle verdier av eksponenten x beregnet ved tilpasning av parabel til eksperimentelle data: $D_b = C_1 + C_2 D_a + C_3 D_a^2$. Kurvene viser innflytelsen av D_a^0 og D_b^0 på x .

Fra det som er nevnt foran forstås at usikkerheten i x er nokså stor, størrelsesordenen er imidlertid ganske sikker. I alle forsøkene (med få unntak) fikk en x til å ligge mellom 2 og 3. En ser også at forskjellen i x mellom de forskjellige forsøkene avtar med økende omsetning. Den størrelsesorden som er funnet passer bra med det en kunne forutsi fra vanlige polymerisasjoner, figur 16. Etter det som er nevnt av Ewart og Carr vil spredningen på fordelingskurvene øke når $x > 2$, og en slik tendens er tydelig på figur 16. Av figuren ser en også at i «maks»-området vil fordelingskurven brede seg ut raskere enn ellers, altså vil x her bli høyere. Dette kan ha flere årsaker, og det er derfor vanskelig å si noe bestemt om det. Denne effekten er ikke tatt med i undersøkelsene, idet alle prøver til mikroskopering ble tatt ut før «maks», som nevnt i punkt 6.2.1.

Spredningen på diameterne under den konkurrerende veksten ser en øker, mens den relative spredningen (1 %) viser en tydelig avtagende tendens. En har altså samme tendens som under vanlige polymerisasjoner. Dette passer bra med resultatene fra forsøkene med styren som ble utført av Ewart og Carr og av Vanderhoff et al. som nevnt i punkt 3.1. Vanderhoff et al. fant for styren x mellom 2 og 2,5, mens Ewart og Carr fant at spredningen på diameteren økte, noe som tilsvarer $x > 2$. Det samme har en altså fått her, selv om resultatene kvantitativt ikke stemmer så bra overens. Dette ville en heller ikke forvente.

Når det gjelder variasjon av x med omsetningen, vil som en har sett dette være avhengig av D_a^0 , som er usikker. En sikker tendens er imidlertid effekten av seedmengde. En får en tydelig økning i x når antallet partikler, dvs. også V_{pt}^0 ble økt. Særlig klart vises dette av forsøkene B-13 - B-15. Forsøkene B-14, B-16 og B-17 er alle utført med samme V_{pt}^0 ($P_t^0 =$

44,3 g PVC/L H₂O). B-14 og B-16 viser en tydelig overensstemmelse til tross for forskjellig N_a^w/N_b^w (hhv. ca. 5:1 og 1:1). B-17 avviker noe fra disse, særlig i de to første prøvene. Nå ble imidlertid B-17 sentrifugert fordi $N_a^w/N_b^w \approx 10$ og en ville da få svært få store partikler i forhold til små, slik som en fikk ved B-15. Disse bildene var noe uklare, særlig de små partiklene, disse liknet noe på bildene av B-MIX. Det er derfor mulig at de små partiklene her er for store og derfor x for lav (punkt 8.4). B-18 lå noe lavere enn B-15 til tross for samme V_{pt}^0 . Partikkel tallet er her lavere, men dette skulle ikke ha så stor betydning ifølge det som er funnet foran. En skal imidlertid ikke vente så god reproducerbarhet i forsøkene på grunn av alle feilkildene som foreligger og som er diskutert bl.a. i punkt 8.4. Når en betrakter forsøk med samme startvolum av de to latexene (samme PVC-mengde), særlig B-17, ser en også at de små partiklene vil vokse raskest; selv på B-14 ser en at de små partiklene som ved start utgjør et mindre volum enn de store etter hvert vil gå forbi de store i volum. Dette er en naturlig konsekvens av den størrelsen som er funnet på x, idet forholdet mellom volumene kun vil være konstant når $x=3$.

For å undersøke litt mer nøyaktig hvordan de fire variable D_a , D_b , N_a^w og N_b^w innvirker på x, ble det foretatt den beskrevne regresjonsanalysen. Denne vil som nevnt bare gi lineære sammenhenger, men dette vil også si en del om tendensen i x innen grensene for forsøksbetingelsene. En skal imidlertid være forsiktig med å benytte de funne likningene vesentlig utenfor dette variasjonsområdet. Likningene viser at D_a og D_b vil ha en motsatt innvirkning på x, og denne vil være av samme størrelsesorden. At en vil ha en slik sammenheng ser en også klart av figur 37. At en forandring i D_a^0 og/eller D_b^0 vil ha en liknende effekt kan en imidlertid ikke slutte av dette, en måtte i så fall foretatt forsøk med varierende startdiametre. Det mest interessante resultatet av denne analysen er imidlertid innflytelsen av N_a^w og N_b^w . Det er tydelig at x øker med begge disse størrelsene, noe en også har kunnet slutte av det foregående. Det viser seg imidlertid at N_b^w har mye større innflytelse enn N_a^w . Dette skyldes sannsynligvis at b-partiklene har så mye større volum enn a-partiklene (ca. 10 ganger så stort ved de opprinnelige diameterne). x vil altså være mest avhengig av mengden av seed og ikke så mye av antallet partikler. Det samme resultatet gav en direkte sammenlikning av B-14 og B-16 som nevnt foran. De funne likningene beskriver de eksperimentelle resultatene ganske godt, og forklarer usikkerheten i x som usikkerhet i D_a og D_b , likningene kan altså meget enkelt brukes til feilregning.

Når det gjelder påliteligheten av regresjonsanalysen, virker denne tilfredsstillende. Verdiene av F-nivået (F-level) gir et mål for dette (variensanalyse). En må her betrakte de endelige verdier (F-levels for the final regression) og ikke så mye de verdier som finnes etter hvert steg i analysen (se (18)) idet dette ikke vil gi et entydig resultat, idet de er avhengig av rekkefølgen av inntakene av de fire variable (4 trinn). Uten å gå nærmere inn på teorien, kan en si at systemet vil ha et antall frihetsgrader karakterisert ved to størrelser v_1 og v_2 . Her vil $v_1 = 1$ fordi en betrakter variasjonen i x for en variabel av gangen, og $v_2 = 24$ dvs. antall målinger (29 minus antall variable). Fra statistiske tabeller kan en da finne verdier for F her $F_{1,24}$. (F-fordeling). Disse verdiene vil være avhengige av den sikkerhet en ønsker i analysen, idet en

økende sikkerhet vil gi økende F. Forlanger en 95% sannsynlighet for at ikke korrelasjonen¹ skal være dårligere enn funnet, blir $F=4,26$. 97,5 % sannsynlighet gir 5,72, 99,0 gir 7,82 og 99,9 gir 14,03. Analyse nr. 1 gir høyere F-verdier enn analyse nr. 2, men resultatet er som en ser tilfredsstillende (bedre enn 97,5 % for de fleste tilfellene). Den multiple korrelasjonskoeffisienten (1 ved 100 korrelasjon) er også tilfredsstillende, slik at de funne likningene forklarer det meste av variasjonen i x.

Forsøkene med variasjon i initiatorkonsentrasjonen gav noe usikre resultater. En antar at dette igjen kan skyldes usikkerhet i partikkelmålingene. Etter teorien (se neste punkt) skulle x øke med avtagende initiatorkonsentrasjon til $x = 3$ når $\bar{n} \ll 1$. Imidlertid gav både B-20 og B-21 høyere x enn B-19. Resultatene fra B-21 er noenlunde tilfredsstillende, selv om variasjonen er noe mindre enn ventet. Om B-19 og B-20 kan en imidlertid ikke si noe sikkert pga. usikkerheten i målingene.

Forsøkene med tilsats av fettalkohol gav noe høyere x enn B-19 - B-21. Dette er som forventet, idet tidligere forsøk ved instituttet har gitt en antydning om dette, effekten er imidlertid ikke så stor. En høyere dekning av fettalkohol skulle gi enda høyere x. Årsaken til denne effekten er ennå ikke klarlagt, men kan kanskje skyldes at absorpsjonshastigheten for radikaler i partiklene øker mot proporsjonalitet med overflaten, En kan imidlertid ikke finne noen klar grunn til at dette skulle skje.

8.5 Differensielle verdier, teoretiske beregninger

Beregningene fra de teoretiske ut ledningene i punkt 4.3.4. gav ingen god overensstemmelse med de eksperimentelle data. For å sammenlikne verdier av x direkte, måtte en beregne differensielle verdier, og dette ble foretatt etter den beskrevne metoden. Disse differensielle verdiene gav omtrent de samme tendenser i x som integralverdiene, mens variasjonen med D_a/D_a^0 er større. Dette er imidlertid som en kan forvente. Tilpasningen av parabelen viste seg å gå lett og gav godt resultat, mens enkelte forsøk gav kurver som hadde noe annet forløp enn en skulle vente når en sammenlikner med integralverdiene for x. En må imidlertid ikke vente et nøyaktig resultat når antall målepunkter er såpass lite, og nøyaktigheten i D_a og D_b ikke er bedre. Selv ved bruk av en parabel kan bare ett punkt som avviker sterkt fra de andre påvirke kurveforløpet betraktelig. En kunne i stedet brukt en rett linje, men da ville uoverensstemmelsen mellom reell og tilpasset kurveform bli for stor. Dessuten ville en da alltid få en avtagende x.

Når en sammenlikner disse differensielle verdiene av med de verdiene som er beregnet ved hjelp av Besselfunksjoner, ser en at overensstemmelsen er bedre ved D_a^0 på seed B-3+5 lik 1100 Å enn 1003 Å. Dette er igjen en indikasjon på at 1100 Å er mer korrekt enn 1003 Å. Størrelsesorden på de beregnede x er imidlertid den samme som de eksperimentelle, og teorien med desorpsjon og reabsorpsjon av radikaler kan derfor gi en delvis forklaring på, hvorfor veksten er slik som det er funnet. Dette kommer som en ser av at det midlere radikal-

¹ eg. for at variansen i x når en variabel fjernes kan forklares med denne

antallet er mye høyere i store enn i små partikler. Dette skyldes igjen at absorpsjonshastigheten vil være størst for de store partiklene, samtidig som desorpsjonshastigheten og termineringshastigheten blir lavere grunnet større volum. Forskjellen er i midlertid ikke så stor at volumveksten av store partikler er blir så stor som for små partikler og D_b/D_a vil derfor avta med økende omsetning. \bar{n} stemmer omtrent overens med det en kan beregne fra kinetikkurvene og formel (4:4) (nøyaktige beregninger er ikke foretatt). Konstantene som benyttes i beregningen er noe usikre, særlig gjelder dette D_p , slik at den nøyaktige størrelsen av x godt kan passe. Tendensen stemmer imidlertid ikke helt overens med den eksperimentelle. Særlig ser en dette på B-15. Nå er selve metoden for bestemmelse av de differensielle x fra eksperimentelle data som nevnt ikke helt tilfredsstillende, men det er vanskelig med så få målepunkter å finne en bedre metode. Selve krumningen av kurvene har ikke så stor betydning, idet en ikke kan vente at en parabel skal gi en god tilpasning av den annenderiverte. For direkte å kunne sammenlikne beregnede verdier med eksperimentelle, vil det derfor være en fordel å sammenlikne diameterne direkte. Dette er gjort på figur 24 for to forskjellige verdier av D_p (for forsøk B-13). En ser da at ved den laveste verdien for D_a^0 får en ingen god overensstemmelse, mens $D_a^0 = 1100 \text{ \AA}$ gir et atskillig bedre resultat. Det er derfor mulig at uoverensstemmelsen for det meste skyldes eksperimentelle feil.

Ved forsøkene med seedlatexene B-MIX og F-200 har en fått sterkere stigning av x ($D_a = 1150 \text{ \AA}$) enn ved de andre forsøkene. Dette kan også skyldes eksperimentelle feil (D_a og D_b^0). Det virker som om dette også er årsaken til uoverensstemmelsen mellom de forskjellige forsøkene. Fra figur 34 ser en at en minskning av initiatorkonsentrasjonen (avtak i ρ^w , dvs. i α') skulle gi økning i x , mens en ikke kan finne noen utpreget forskjell på de eksperimentelle kurvene (når en ser bort fra sterkere stigning på B-19).

Fra figur 35 ser en også at ρ_A proporsjonal med partikkeloverflaten i stedet for med radien vil gi høyere x , mens avtaket vil være sterkere. Forsøkene med fettalkohol gav som en ser av figur 33 noe høyere x , men økningen er ikke stor. En kan derfor ikke trekke særlig sikre slutninger ut fra dette.

En har også tenkt seg muligheten for at en kunne ha en agglomerering av store partikler, løse agglomerater som kunne løse seg opp ved ultralydbehandlingen ved prepareringen eller bare ved fortykning. Forsøk som ble utført ved instituttet gav ikke resultater som kunne peke i denne retningen. For å undersøke hvordan en slik agglomerering ville virke på den beregnede x , økte en som et forsøk diameteren på de store partiklene 10 ganger og satte antallet ned til tusendedelen (konstant V_{pb}^0). Resultatet fra beregningen ser en på figur 36. Den synkende tendensen i x er da erstattet med en nesten konstant verdi. Dette stemmer bedre overens med de eksperimentelle resultatene, men det er lite trolig at det er noen god forklaring.

En bedre forklaring på uoverensstemmelsene kan være at den situasjonen som er betraktet ved de teoretiske utledningene ikke er helt realistisk, men at en bør skille mellom forskjellige slags radikaler som vist i punkt 4.3.6. Som nevnt i punkt 7.3 har beregningen etter dette systemet ennå ikke gått gjennom på datamaskinen, og resultatet er derfor usikkert.

De resultatene som Vanderhoff et al. har kommet fram til for styren likner i mange trekk på det som her er funnet, selv om styren på mange måter skiller seg fra vinylklorid i oppførsel ved emulsjonspolymerisasjon. Selv om ikke mekanismen med desorpsjon og reabsorpsjon gjelder, kan en likevel få verdier på x mellom 2 og 2,5, nemlig dersom $\bar{n} > 1$ (punkt 4.3.5 og 4.4). Variasjonen med omsetningen kan en da tenke seg som en variasjon av absorpsjonshastigheten mellom proporsjonalitet med radien og med overflaten. Dette virker imidlertid lite sannsynlig fordi Vanderhoff et al. opererer med svært fortynnede latexer. En bedre forklaring på hvorfor x overstiger 2 er at alle deres polymerisasjoner ble kjørt til så å si fullstendig omsetning, altså gjennom „maks "-området. Men i dette området vil en for vinylklorid og trolig derfor også for styren få en unormal sterk økning i x som muligens skyldes at monomerkonsentrasjonen i store og små partikler blir forskjellig. Det kan også ha andre årsaker. Når Gerrens oppgir at de har fått lavere x for mindre partikkelstørrelser kan dette skyldes at \bar{n} avtar mot $\frac{1}{2}$ når partikkel størrelsen avtar, dvs. at x nærmer seg null som nedre grense. Gerrens sin forklaring på deres høye verdier av \bar{n} er at de opererer med såpass lave partikkeltall og høye initiator-konsentrasjoner. Det er da også rimelig at de for de minste partiklene fant en økning i x med økende initiator-konsentrasjon, idet x ved lave konsentrasjoner kan tenkes å gå mot null idet da $\bar{n} = \frac{1}{2}$.

Det virker imidlertid ikke som om dette er tilfelle med vinylklorid. Variasjonen av x med initiator-konsentrasjonen og tørrstoffmengden er omvendt av det en ville vente dersom $\bar{n} \gg 1$. Dette gir en klar indikasjon på at desorpsjon og reabsorpsjon av radikaler er en mye mer sannsynlig forklaring på den observerte orden enn at $\bar{n} \gg 1$. Etter dette skulle en ikke kunne få $x > 2,5$, mens dette ble oppnådd (dog med én viss usikkerhet).

9 Konklusjon

1. Ved forsøk med konkurrerende vekst har en fått en eksperimentell orden x av volumveksten mhp. partikkeldiameteren i området 2 til 3.
2. Denne orden øker med økende mengde seed mot en mulig øvre grense på 3.
3. Unøyaktigheter i analysemetodene gjør at det ikke kan sies noe bestemt om variasjon av orden med omsetningen.
4. En mekanisme med desorpsjon og reabsorpsjon av radikaler kan forklare størrelsen og variasjonen av x mye bedre enn et høyt radikal antall i partiklene, men en kan ikke si noe om overensstemmelsen ved økende omsetning.

10 Litteraturhenvisninger

1. J. Ugelstad, P.C. Mørk og J.O. Aasen, *J. Polymer Sci.*, A-1, 5, 2281 (1967).
2. J. Ugelstad, P.C. Mørk, P. Dahl og P. Rangnes, *J. Polymer Sci.*, C 27 49 (1969).
3. J. Ugelstad og P.C. Mørk, *British Polymer J.*, 2, 31 (1970).
4. J.W. Vanderhoff, J.F. Vitkuske, E.B. Bradford og T. Alfrey, JR., *J. Polymer Sci.*, 20, 225 (1956).
5. J.W. Vanderhoff og E.B Bradford, *TAPPI*, 39, 650 (1956).
6. G. Gatta, G. Benetta, G.B. Talamini og G. Vianello, *Advances in Chemistry Series*, No. 91.
7. H. Gerrens, *Advances in Polymer Science*, Band 1, Heft 2 (1958-1960).
8. R. H. Ewart og C.I. Carr, *J. Phys. Chem.*, 58, 640 (1954).
9. J. Ugelstad, H. Lervik, B. Gardinovacki og E. Sund, skal publiseres.
10. W.H. Stockmayer, *J. Polymer Sci.*, 24, 314 (1957).
11. J.T. O'Toole, *J. Polymer Sci.*, 2, 1291 (1965).
12. W.D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1952.
13. a) W.V. Smith og R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948). b) *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3695 (1948). c) *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 4077 (1949).
14. F. A. Bowey et al., *Emulsion Polymerization*, Interscience publishers, Inc., New York, 1955, First ed.
15. H. Lervik, ikke avsluttet arbeide.
16. R. Byron Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Ind, New York.
17. Dokumentasjon for programmet CURE I T (N0062), Regnesentret, NTH.
18. A.O. Østlie, Dokumentasjon for programmet REGANA (N0175), Regnesentret, NTH.
19. D.W. Montgomery, *Bulletin Technique Zeiss*, No. 44, Carl Zeiss, Oberkochen/Württ.