

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ И АМИНОВ НА СОЛЮБИЛИЗАЦИЮ
СТИРОЛА

Н. А. МЕЛКОНЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 7 X 1974

Исследовано влияние pH среды на солюбилизацию стирола. Выяснено, что с его увеличением количество солюбилизованного стирола уменьшается. При этом в случае применения NH_4OH уменьшение величины солюбилизованного стирола более ощутимо. Исследовано также влияние гексаметилендиамина и триэтанолamina на солюбилизацию стирола. Показано, что количество солюбилизованного стирола в присутствии диамина заметно уменьшается, а в присутствии триэтанолamina заметно увеличивается.

Табл. 4, библиографические ссылки 6.

По современным представлениям в мицеллярно-эмульсионных системах элементарные акты полимеризации протекают преимущественно в мицеллах и адсорбированных на поверхности полимерно-мономерных частиц слоях эмульгатора за счет солюбилизованного мономера [1,2].

Поскольку на кинетику полимеризации значительное влияние оказывают pH среды, природа катиона основания, применяемого для регулирования pH, а также природа и концентрация амина, инициирующего систему амин—перекись, то представляет определенный интерес выяснение влияния перечисленных факторов на солюбилизацию мало растворимых в воде мономеров.

Настоящая работа посвящена изучению влияния NaOH , NH_4OH , гексаметилендиамина и триэтанолamina на солюбилизацию стирола.

Измерения солюбилизации проводились по методу определения избыточного давления над раствором эмульгатора [3].

1. Влияние pH среды на солюбилизацию стирола

В качестве водно-мицеллярного раствора был использован 3% раствор алкилсульфоната натрия среднего состава $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$ (E-30). pH раствора варьировался в пределах 7,4—11 посредством введения в систему NaOH или NH_4OH . Предварительно измеряли растворимость стирола в чистой воде и в растворе E-30 при критической концентрации мицеллообразования (ККМ) 0,06%, температура измерений 40° .

Необходимо отметить, что в исследованных пределах величины рН. ККМ Е-30 мало изменяются, что согласуется с литературными данными [4,5].

На основании полученных данных по количеству солюбилизированного стирола при различных рН среды в 30 мл 3% раствора Е-30 была рассчитана величина удельной солюбилизации стирола.

Среднее число молекул стирола, приходящееся на одну молекулу эмульгатора (удельная солюбилизация), рассчитывалось по формуле

$$n = \frac{(v - v_0) d_m M_s}{M_m (P - P_0)}$$

где v и v_0 —растворенные количества стирола, мл, M_m и M_s —молекулярные веса мономера и эмульгатора, P —вес эмульгатора, г, P_0 —вес молекулярно растворенного эмульгатора в системе, d_m —удельный вес мономера.

Из данных расчетов, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что увеличение рН среды приводит к уменьшению количества солюбилизированного стирола. При этом в случае применения NH_4OH изменение солюбилизированного количества стирола более ощутимо.

Таблица 1

Влияние рН среды на солюбилизацию стирола (рН изменяется с помощью NaOH)

рН	Количество солюбилизированного стирола		Величина удельной солюбилизации стирола
	г	моль · 10 ³	
7,5	0,322	3,096	1,10
9,2	0,268	2,580	0,93
9,8	0,259	2,490	0,90
10,2	0,241	2,320	0,83
10,7	0,233	2,240	0,80

Таблица 2

Влияние рН среды на солюбилизацию стирола (рН изменяется с помощью NH_4OH)

рН	Количество солюбилизированного стирола		Величина удельной солюбилизации стирола
	г	моль · 10 ³	
7,4	0,282	2,71	1,00
9,3	0,179	1,72	0,53
9,8	0,161	1,55	0,53
10,1	0,143	1,38	0,50
10,8	0,116	1,12	0,40

По всей вероятности, увеличение рН среды приводит к некоторому уменьшению толщины слоя Штерна и к соответственному уменьшению степени локализации стирола на этом участке слоя. Очевидно, катион NH_4^+ приводит к более сильному сжатию слоя Штерна, чем катион Na^+ .

2. Влияние аминов на солюбилизацию стирола

Исследовалось влияние гексаметилендиамина и триэтаноламина на солюбилизацию стирола при 40°. Растворимость стирола в воде при ККМ в присутствии диамина 0,16 мл, триэтаноламина 0,23 мл.

Данные измерений по влиянию концентрации амина на количество солюбилизованного стирола приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3
Зависимость величины солюбилизации стирола от количества диамина в 3% растворе Е-30

Количество диамина		рН	Количество солюбилизованного стирола		Величина удельной солюбилизации стирола
г	моль · 10 ³		г	моль · 10 ³	
0	0	6,50	0,322	3,10	1,10
0,128	0,676	6,50	0,305	2,93	1,03
0,168	0,890	6,65	0,206	1,98	0,70
0,184	0,975	6,70	0,188	1,81	0,60
0,272	1,440	6,87	0,143	1,38	0,47

Таблица 4
Зависимость величины солюбилизации стирола от количества триэтанолamina в 3% растворе Е-30

Количество амина		рН	Количество солюбилизованного стирола		Величина удельной солюбилизации стирола
г	моль · 10 ³		г	моль · 10 ³	
0	0	6,50	0,313	3,10	1,10
0,0456	0,306	8,56	0,403	3,88	1,37
0,0608	0,407	8,56	0,456	4,39	1,53
0,1520	1,029	8,70	0,502	4,83	1,66
0,3040	2,040	8,70	0,476	4,48	1,60

Из табл. 3 видно, что с ростом концентрации диамина количество солюбилизованного стирола уменьшается. Если исходить из того, что диамин (очевидно и триэтанолamin) распределяется по двум зонам системы—водной фазе и слою Штерна, то данные табл. 3 дают основание полагать, что диамин приводит к уменьшению слоя Штерна и, соответственно, к уменьшению количества солюбилизованного стирола. При этом не исключена возможность, что молекулы диамина, адсорбируясь на поверхности мицелл, приводят к изменению их структуры.

Как видно из табл. 4, с ростом концентрации триэтанолamina количество солюбилизованного стирола увеличивается, что, вероятно, обусловлено изменением структуры мицелл, приводящим к увеличению их эффективного объема.

ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ pH-ի ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՍՏԻՐՈՒԼԻ ՍՈԼՅՈՒԲԻԼԻՆԱՅՄԱՆ ՎՐԱ

Ն. Ա. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ և **Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ**

Հետազոտված է միջավայրի pH-ի ազդեցությունը ստիրոլի սոլյուբիլացման վրա:

Միջավայրի pH-ը մեծացնելիս նկատվում է սոլյուբիլացված ստիրոլի քանակի փոքրացում, ընդ որում NH_4OH կիրառելիս այդ փոքրացումն ավելի զգալի է, քան NaOH կիրառելիս:

Չափումների արդյունքները հիմք են տալիս ենթադրելու, որ միջավայրի pH-ի մեծացումը բերում է Շտերնի շերտի հաստության փոքրացման և այդ շերտում ստիրոլի լուկալացման համապատասխան փոքրացման:

Հետազոտված է նաև հեքսամեթիլենդիամինի և տրիէթանոլամինի ազդեցությունը ստիրոլի սոլյուբիլացման վրա:

Պարզված է, որ դիամինի ներգործությունն զգալիորեն պակասեցնում է, իսկ տրիէթանոլամինինը՝ ավելացնում սոլյուբիլացված մոնոմերի քանակությունը:

THE EFFECT OF pH AND AMINES ON THE SOLUBILIZATION OF STYRENE

N. A. MELKONIAN and **L. G. MELKONIAN**

The effect of pH on the solubilization of styrene has been studied using NaOH and NH_4ON . The solubilization of styrene is decreased by increasing the pH. This reduction is more noticable when NH_4ON is used. It has been found also that hexamethylenediamine decreases while triethanolamine increases the amount of solubilized monomer.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, III (1970); IV симп. «Полимеры—73», Варна, 1973, стр. 65.
2. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, Арм. хим. ж., 22, 873 (1969).
3. Н. А. Мелконян, Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, Арм. хим. ж., 25, 916 (1972).
4. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Коллоидные поверхностно-активные вещества, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 94.
5. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, А. М. Зарафян, Арм. хим. ж., 22, 1062 (1969).
6. Г. С. Уитби, Снятетический каучук, Научно-техн. вэд. хим. лит., М., 1957, стр. 205, 257.