

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОСПИРТОВ НА СРЕДНЮЮ СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ВОДНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

Дж. Д. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1976

Изучено влияние триэтанол-, этилдиэтанол-, диэтилэтанол- и триэтиламинов на среднюю степень полимеризации стирола в водных эмульсиях. Найдена симбатность между числом спиртовых групп в молекуле аминоспиртов и способностью последних к передаче цепи.

Рис. 3, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами было изучено влияние триэтанол-(ТЭА), диэтилэтанол-(ДЭЭА), этилдиэтанол-(ЭДЭА) и триэтиламинов (ТЭ) на скорость полимеризации ( $W_n$ ) стирола в водных эмульсиях, иницированной персульфатом калия (ПК) [1]. Было установлено, что в присутствии вышеуказанных аминов  $W_n$  увеличивается с увеличением числа спиртовых групп в молекуле. Было установлено также наличие «концентрационного запределивания» суммарной скорости ( $W_n$ )<sub>с</sub> расходования мономера после определенной пороговой концентрации как персульфата, так и всех четырех аминов  $[A]_{с}$ , зависящей от природы аминоспирта.

Интересно было изучить влияние тех же аминов на среднюю степень полимеризации ( $\bar{P}$ ) с целью выяснить, симбатно ли изменяются скорость и средняя степень полимеризации с начальными концентрациями компонентов иницирующих систем.

### Экспериментальная часть

Методы очистки реагентов и ведения процесса подробно описаны в [1]. Степень конверсии мономера определялась дилатометрически. При конверсии 35%, когда процесс протекает по стационарному режиму, латекс осаждался метанолом, содержащим ингибитор полимеризации. Полимер неоднократно промывался водой, затем метанолом и высушивался в вакууме при  $t^\circ < 50^\circ\text{C}$ . Высушенный полимер переосаждался из бензольного раствора метанолом. Средний молекулярный вес  $\bar{M}$  полистирола определялся вискозиметрически в бензоле при  $30^\circ$  по формуле

$$[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-4} [\bar{M}]^{0,74} \quad (1)$$

### Зависимость $\bar{P}$ от $[PK]_0$ в присутствии аминоспиртов

Опыты по определению  $W_n$  хорошо воспроизводились в большом интервале начальных концентраций  $[PK]$ . Однако нам не удалось получить воспроизводимые результаты по молекулярным весам при  $[PK]_0 > 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л (меньше пороговой концентрации запределивания). Из рис. 1 следует, что независимо от природы амина  $1/\bar{P} \sim [PK]_0$ , где  $\alpha \cong 0,4$ . Отсекаемый от оси ординат отрезок зависит от природы амина при постоянных температуре и концентрации эмульгатора (Е-30). Величина этого отрезка увеличивается с увеличением числа спиртовых групп в молекуле амина. Это можно объяснить увеличением в указанном порядке константы передачи цепи через амин.

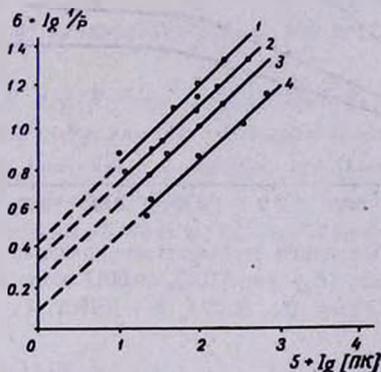


Рис. 1. Зависимость средней степени полимеризации ( $\bar{P}$ ) от начальных концентраций персульфата  $[PK]_0$  при  $[A]_0 = 0,0125$  моль/л,  $[Эт]_0 = 2\%$ ,  $t = 30^\circ$ , 1 — ТЭА, 2 — ЭДЭА, 3 — ДЭА, 4 — ТЭ.

### Зависимость $\bar{P}$ от $[A]_0$

В присутствии аминов экспериментальные данные хорошо воспроизводятся. Как было показано в работе [1], существуют концентрации аминов  $[A]_*$ , при которых происходит запределивание  $W_n$ , причем увеличение числа оксигрупп в молекуле амина приводит к уменьшению  $[A]_*$ . Как видно из рис. 2, аналогичное явление имеется и в случае зависимости  $\bar{P}$  от  $[A]_0$ , что соответствует зависимости  $W_n$  от  $[A]_0$ .

Зависимости, изображенные на рис. 3, можно выразить следующим обобщенным эмпирическим уравнением:

$$(1/\bar{P} - 1/\bar{P}_0)^{-1} = \frac{b}{[A]_0} + a \quad (2)$$

$a$  и  $b$  являются функциями от природы амина, а

\* На рис. 2 на оси абсцисс отложены не  $A_0$ , а  $A_0^{1/2}$  с целью сохранения идентичности с зависимостью, приведенной в работе [1].

$$\bar{P}_0 = f([\text{ПК}]_0, [\text{E-30}]_0 \text{ и } t^\circ)$$

Из уравнения (2) следует, что

$$1/\bar{P} = 1/\bar{P}_0 + \frac{[A]_0}{b + a[A]_0} \quad (3)$$

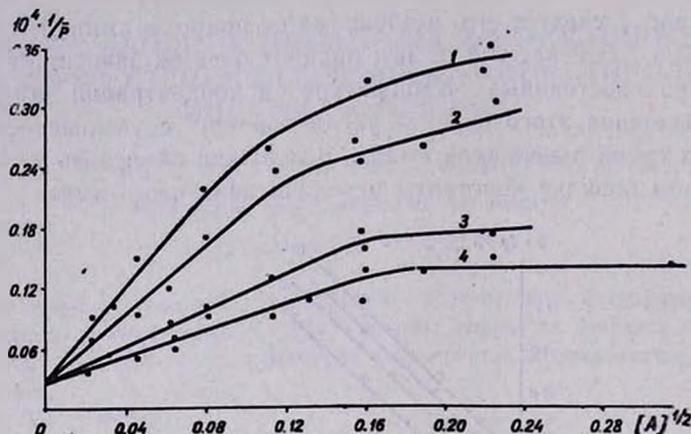


Рис. 2. Зависимость средней степени полимеризации от начальных концентраций аминов  $[A]_0$  при  $[\text{ПК}]_0 = 0,0017$  моль/л,  $[\text{ЭГ}]_0 = 2\%$ ,  $t = 30^\circ$ , 1 — ТЭА, 2 — ЭДЭА, 3 — ДЭЭА, 4 — ТЭ.

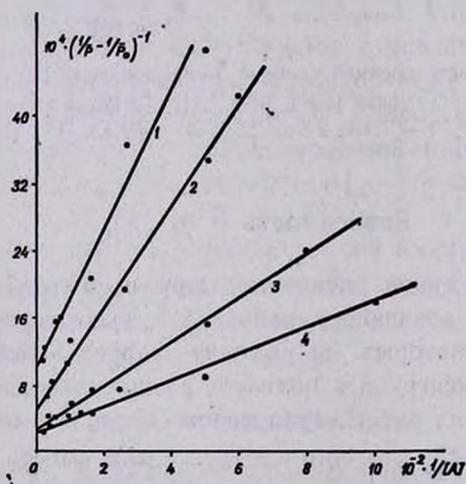


Рис. 3. Зависимость средней степени полимеризации от начальных концентраций аминов в координатах уравнения (2): 1 — ТЭА; 2 — ЭДЭА; 3 — ДЭЭА; 4 — ТЭ.

Исходя из увеличения растворимости амина в воде и уменьшения в «масле» с увеличением числа спиртовых групп можно полагать, что обрыв материальной цепи через молекулу амина происходит в слое эмульгатора. Так что ТЭА, являющийся, согласно нашим данным, наиболее эффективным передатчиком цепи среди изученных аминов, в

присутствии воды практически не растворяется в «масле» (в стироле и полимерно-мономерной частице). С другой стороны, полистирольные макрорадикалы практически отсутствуют в водной фазе. Эти данные указывают на то, что основным очагом роста и передачи цепи являются слои эмульгатора. Это заключение согласуется со следствиями, вытекающими из моделей, предложенных Медведевым [2] и Мелконяном [3].

**ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ ԷՄՈՒԼՄԻԱՆՆԵՐՈՒՄ  
ՄՏԻՐՈՒԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԻՋԻՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՎՐԱ**

**Ջ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ**

*Ուսումնասիրված է տրիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ-, դիէթիլէթանոլ- և տրիէթիլամինների ազդեցությունը ջրային էմուլսիաներում ստիրոլի պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա: Ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ ամինները հանդիսանում են շղթայի փոխանցիչներ, ըստ որում ամինի մոլեկուլում սպիրտային խմբերի թվի մեծացման հետ մեծանում է ամինի շղթայի փոխանցելու ունակությունը:*

**EFFECT OF SOME AMINO ALCOHOLS ON THE MEAN  
POLYMERIZATION DEGREE OF STYRENE IN AQUEOUS SOLUTIONS**

**J. G. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN**

The effect of triethanol, ethyldiethanol, diethylethanol amines and triethylamine on the polymerization degree of styrene in aqueous emulsions has been studied.

It was assumed that the chain transfer ability of amines diminishes from triethanol amine to triethylamine.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, Высокомолекулярное соед., 16Б, 7 (1974).
2. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, под ред. акад. В. А. Каргина, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
3. Л. Դ. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).