ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 11, 1976

УДК 541(64+127):547.538.141

ВЛИЯНИЕ ДИФЕНИЛАМИНА НА КИНЕТИКУ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН и Г. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1976

Изучено влияние дифениламина на кинетику эмульсионной полимеризации стирола, инициированной персульфатом калия. Установлено, что начальная скорость полимеризации стирола не зависит от начальной концентрации дифениламина. Показано, что в присутствии дифениламина средний молекулярный вес уменьшается почти в 4 раза, однако при начальных концентрациях дифениламина $<5\cdot10^{-3}$ *моль/л* он практически не зависит от нее; порядок по эмульгатору в этих условиях равен единице. Установлено, что дифениламин и эмульгатор не влияют на кинетику и механизм распада персульфата калия.

Рис. 4, табл. 4, библ. ссылок 16.

Известно, что ароматические амины, в частности дифениламин (ДФА), и их производные являются ингибиторами окисления углеводородов и полимеров [1—5].

С целью выяснения механизма действия ароматических аминов на распад перекисей изучались кинетика и механизм реакции персульфата калия (Р) с анилином, метил- и диметиланилинами, дифенил- и бензиламинами [6—10]. В работе [6] было установлено, что окисление ДФА персульфатом протекает по радикально нецепному механизму, приводя к образованию в качестве конечных продуктов дифенилбензидина и дифенилбензидинвиолета. Оба эти продукта и ДФА являются маслорастворимыми, а окислитель—персульфат, водорастворимым. Можно полагать, что в водных эмульсиях водонерастворимых мономеров, например стирола, до начала полимеризации ДФА главным образом находится в каплях мономера, а после образования полимерно-мономерных частиц начинает мигрировать в них. Согласно Медведеву [11], вопреки теории Смита-Эварта [12—13], основными очагами эмульсионной полимеризации являются слои мицелл эмульгатора, а не полимерно-мономерные частицы. Справедливость точки зрения Медведева подтверждена Мелконяном на основании детального изучения закономерностей полимеризации хлоропрена в эмульсиях [14]. Им доказано также, что процессы, протекающие в полимерно-мономерных частицах, являются причиной ухудшения качества полихлоропрена.

Исходя из вышесказанного интересно было изучить влияние ДФА на кинетику полимеризации стирола, инициированной Р, полагая, что при встрече Р с ДФА в слоях эмульгатора будут генерироваться ион-радикалы SO_4^-, способные инициировать цепь, а ДФА, переходя в полимерно-мономерные частицы, будет ингибировать вторичные реакции.

В качестве мономера выбран стирол, т. к. он является классическим, практически водонерастворимым мономером для изучения кинетических закономерностей эмульсионной полимеризации.

Экспериментальная часть

Подробности очистки стирола, персульфата и методика проведения опытов описаны в работе [15]. ДФА марки «ч. д. а.» переосаждался из метанольного раствора водой. После сушки в вакуум-эксикаторе до постоянного веса он подвергался сублимации. Точка кипения очищенного ДФА 53—54°С. Эмульгатор (Эм) Е-30 среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ применялся без дополнительной очистки. Соотношение фаз (вода—стирол) 2:1.

Средний молекулярный вес полученного полистирола определялся вискозиметрически при 30° в бензоле по формуле

$$[\eta] = 1{,}23 \cdot 10^{-4} (\overline{M}_в)^{-0{,}72}$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные при 35° в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* ДФА. Из рисунка следует, что начальные скорости полимеризации не зависят от $[ДФА]_0$ и что по мере увеличения $[ДФА]_0$ в реакционной среде происходит уменьшение максимального выхода полимера ($П_{max}$) (рис. 2), причем

$$П_{max} = \frac{a}{b + ДФА^2} \qquad (1)$$

Зависимость $\overline{M}_в$ от $[ДФА]_0$ приведена в табл. 1.

Таблица 1

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, $[Эм]_0 = 2\%$ по H_2O, $T = 35°$

$[ДФА]_0 \cdot 10^4$, *моль/л*	0	2	5	20	35	50	100
$\overline{M}_в \cdot 10^{-6}$	20	5,2	5,3	5,1	4,8	5,3	1,83

Из данных табл. 1 видно, что в присутствии ДФА $\overline{M}_в$ почти в 4 раза уменьшается, однако при $[ДФА]_0 \leqslant 5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* $\overline{M}_в$ практически не зависит от $[ДФА]_0$. Это указывает на то, что в присутствии

ДФА имеется акт обрыва цепи, протекающий со скоростью, практически не зависящей от $[ДФА]_0$.

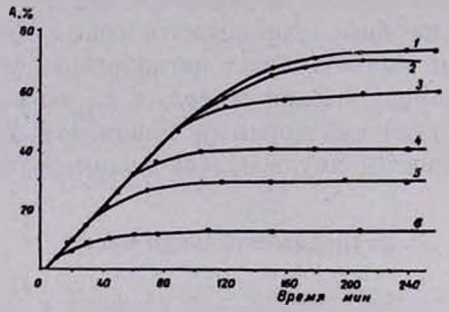

Рис. 1. Зависимость глубины превращения стирола (A, %) от времени при различных начальных концентрациях ДФА: 1 — $[ДФА]_0=10$, 2 — $[ДФА]_0=2\cdot10^{-4}$, 3 — $[ДФА]_0=2\cdot10^{-3}$, 4 — $[ДФА]_0=3{,}5\cdot10^{-3}$, 5 — $[ДФА]_0=5\cdot10^{-3}$, 6 — $[ДФА]_0=1\cdot10^{-2}$ *моль/л*. $t=35°C$, $[P]_0=0{,}02$ *моль/л*, $[Эм]_0=2\%$ по водной фазе.

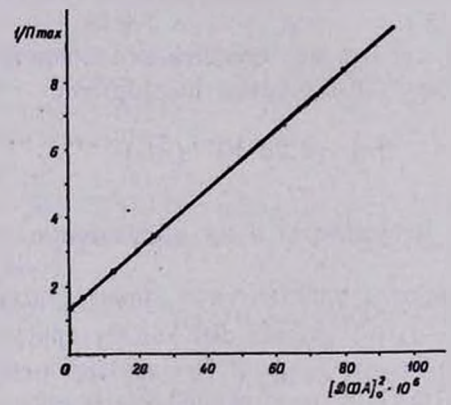

Рис. 2. Зависимость $1/П_{max}$ от $[ДФА]_0^2$.

На рис. 3 и 4 приведены кинетические кривые, полученные при вариации начальных концентраций Р (рис. 3) и Эм (рис. 4). Из этих рисунков, следует, что

$$W_n = K_{эфф}[Эм][P]^{0,45\pm0,5} \quad \text{при } [ДФА]_0 \neq 0 \qquad (2)$$

$$W_n = K_{эфф}[Эм]^{0,55\pm0,5}[P]^{0,45\pm0,5} \quad \text{при } [ДФА]_0 = 0 \qquad (3)$$

Зависимость $\overline{M}_n$ от $[Эм]_0$ и $[P]_0$ приведена в табл. 2 и 3.

Таблица 2

$[ДФА]_0=2\cdot10^{-3}$ *моль/л*, $[Эм]_0=2\%$ по H_2O, $T=35°$

$[P]_0\cdot10^3$, *моль/л*	50	20	10	5	2
$\overline{M}\cdot10^{-6}$	4,46	5,09	6,32	13,9	50

Таблица 3

$[ДФА]=2\cdot10^{-3}$ *моль/л*, $[P_0]=2\cdot10^{-2}$ *моль/л*, $T=35°$

$[Эм]_0$, %	1	1,5	2	4	5
$\overline{M}_n \cdot 10^{-6}$	1,71	2,98	5,47	5,66	9,21

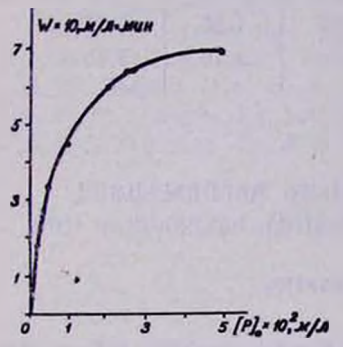

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора [P] при постоянной концентрации $[ДФА]_0=2\cdot10^{-4}$ *моль/л* и $[Эм]_0=2\%$ по водной фазе.

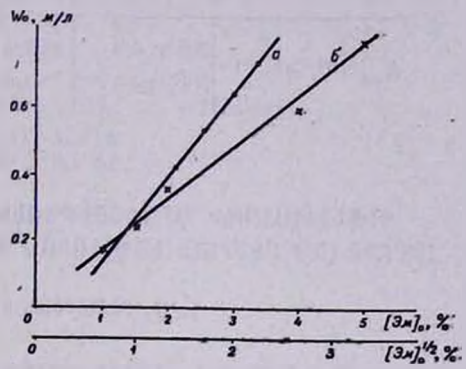

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от концентраций эмульгатора [Эм] в координатах: *а* — W—$[Эм]_0^{1/2}$ при $[ДФА]_0=0$, $[P]_0=2\cdot10^{-2}$ *моль/л*, *б* — W — $[Эм]_0$ при $[ДФА]_0=2\cdot10^{-4}$ *моль/л*, $P_0=2\cdot10^{-2}$ *моль/л*.

Интересно отметить, что при применении водорастворимых инициаторов существующие теории по эмульсионной полимеризации предсказывают уравнение (3). Естественно полагать, что в присутствии ДФА имеет место некоторое изменение в механизме полимеризации. $W_n \sim$Эм обычно получается при применении маслорастворимых инициаторов. Изучение температурной зависимости скорости полимеризации показало, что $E_{эф}=20{,}5$ *ккал/моль*. Влияние ДФА может осуществляться за счет элементарных актов инициирования, роста, обрыва и передачи цепи. Поэтому в первую очередь нами изучено влияние ДФА на скорость элементарного акта инициирования ($W_{ин}$). Методом ингибирования определена $W_{ин}$, в качестве ингибитора был взят 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил. Оказалось, что

$$W_{ин} = k_{ин}[S_2O_8^{--}] \qquad (4)$$

Кроме того, получено

$$E_{ин} = 29{,}7 \text{ ккал/моль} \quad \text{при } [ДФА]_0 = 0$$

$$E_{ин} = 30{,}3 \text{ ккал/моль} \quad \text{при } [ДФА]_0 \neq 0$$

Найденное нами значение для $E_{ин}$ совпадает со значением энергии активации гомолиза $S_2O_8^{--}$ в воде в отсутствие эмульгатора. Таким образом, ДФА и Е-30 не оказывают влияния на кинетику и механизм

распада персульфата. Это указывает на то, что ДФА влияет либо на один, либо на все остальные акты, приводящие к образованию полистирола.

Таблица 4

$[P]_0=2\cdot10^{-2}$ *моль/л*, $[Эм]_0=2\%$ по H_2O

T, °C		40	45	50	55
$K_{ин}\cdot10^4$, *мин*$^{-1}$	$ДФА_0=0$	0,4	0,87	1,66	3,85
	$ДФА_0\neq0$	0,4	0,80	1,70	3,85

ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՍՏԻՐՈԼԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Հ. Դ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիֆենիլամինի ազդեցությունը կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ստիրոլի էմուլսիոն պոլիմերացման կինետիկայի վրա։ Ցույց է տրված, որ պոլիմերացման սկզբնական արագությունն անկախ է դիֆենիլամինի ելային կոնցենտրացիայից։ Պոլիմերի միջին մոլեկուլյար կշիռը դիֆենիլամինի ներկայությամբ փոքրանում է չորս անգամ և երբ դիֆենիլամինի կոնցենտրացիան $\leqslant 5\cdot10^{-3}$ մոլ/լիտր, այն գործնականորեն մնում է անփոփոխ։ Դիֆենիլամինի ներկայությամբ ռեակցիայի կարգն ըստ էմուլգատորի հավասար է մեկի։ Ցույց է տրված նաև, որ այս պայմաններում էմուլգատորը և դիֆենիլամինը չեն ազդում կալիումի պերսուլֆատի քայքայման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա։

THE ACTION OF DIPHENYLAMINE ON STYRENE EMULSION POLYMERIZATION KINETICS INITIATED BY POTASSIUM PERSULPHATE

N. M. BEYLERIAN and H. D. HAKOPIAN

The initial polymerization rate was proved to be independent of the starting diphenylamine concentration. The detergent and diphenylamine had no effect on the persulphate decomposition rate. In the presence of diphenylamine the over-all polymerization rate follows the low $W_p^0 = K[P]_0^{0,44}[Em]_0$, where $[Em]_0$ is the emulsifier initial concentration.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. Bickel, E. Rooyama*, J. Chem. Soc., 1957, 2217.
2. *D. Cardner, J. Howard, K. Ingold*, Can. J. Chem., 42, 2847 (1964).

3. *Г. В. Карпухина, З. К. Майзус,* Изв. АН СССР, 1968, 957.
4. *C. Bawn, D. Margerison,* Trans. Far. Soc., 51, 925 (1955).
5. *А. Л. Бучаченко, М. С. Хлопянкина, М. Б. Нейман,* ДАН СССР, 143, 1946 (1962).
6. *М. Г. Геворкян, Н. М., Бейлерян, О. А. Чалтыкян,* Арм. хим. ж., 23, 278 (1970).
7. *Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, А. М. Кайфаджян,* Арм. хим. ж., 21, 399 (1968).
8. *М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян,* Арм. хим. ж., 22, 288 (1969).
9. *М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян,* Арм. хим. ж., 22, 294 (1969).
10. *E. Berhman,* J. Am. Chem. Soc., 89, 2424 (1967).
11. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, под. ред. В. А. Каргина, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
12. *W. Smith, R. Ewart,* J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
13. *W. Smith,* J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948), 71, 4077 (1949).
14. *Л. Г. Мелконян,* Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
15. *Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян,* ВМС, 16Б, № 7, 540 (1974).