

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ИНИЦИАТОРОВ НА СОЛЮБИЛИЗАЦИЮ НЕКОТОРЫХ МОНОМЕРОВ

Р. С. АРУТЮНЯН, А. Л. ПЕМБЕДЖЯН, Е. Н. АТАНАСЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 X 1976

Изучено влияние маслорастворимых инициаторов (перекиси бензоила—ПБ и ди-
 актрила азоназomásляной кислоты—ДАК) на кинетические закономерности солюбили-
 зации хлоропрена, метилметакрилата, стирола и этилбензола в 2% водно-мицеллярном
 растворе пентадецилсульфоната натрия (Е-30), а также влияния природы солюбили-
 зата на локализацию ДАК и ПБ в мицеллах.

Показано, что ДАК и ПБ не влияют на закономерности солюбилизации хлоро-
 прена и метилметакрилата, а величина и скорость солюбилизации стирола и этил-
 бензола уменьшаются с ростом концентрации ДАК и ПБ. ДАК и ПБ локализуются в
 мицеллах в присутствии стирола и этилбензола и не локализуются в присутствии ме-
 тилметакрилата и хлоропрена. По их локализации в мицеллах в присутствии солюби-
 лизатов и объясняются закономерности солюбилизации хлоропрена, метилметакри-
 лата, стирола и этилбензола в изучаемых системах.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В настоящее время многие виниловые, диеновые полимеры и со-
 полимеры синтезируются мицеллярно-эмульсионным способом. Уста-
 новлено, что эмульсионная полимеризация начинается в мицеллах
 эмульгатора за счет солюбилизованного в них мономера и далее
 продолжается в слоях эмульгатора и объеме полимерно-мономерных
 частиц [1—4]. Закономерности формирования макромолекул в мицел-
 лярно-эмульсионных системах зависят не только от реакционнойспособ-
 ности компонентов, но и от того, на каком участке слоя эмульгатора
 происходит локализация реагирующих компонентов.

На механизм солюбилизации мономеров в мицеллах и слоях
 эмульгатора могут влиять рН среды, температура, электролиты и ком-
 поненты эмульсионной системы (инициатор, регулятор, стабилиза-
 тор и др.). При полимеризации по радикальному механизму в качестве
 инициаторов применяются неорганические и органические перекиси,
 гидроперекиси, диазосоединения и др., влияние которых на кинетику
 эмульсионной полимеризации изучено в [2]. Однако для полного
 выяснения механизма эмульсионной полимеризации необходимо опре-
 делить также влияние природы инициаторов на солюбилизацию моно-
 меров и место локализации инициаторов в мицеллах в присутствии
 мономеров.

В данной работе изучалось влияние маслорастворимых инициаторов (перекиси бензиола и динитрила азонзоемасляной кислоты) на кинетику и величину солюбилизации некоторых мономеров (хлоропрен, метилметакрилат, стирол, а также модельное со стиролом соединение—этилбензол), нашедших широкое применение в промышленности. Изучалось также влияние природы солюбилизата на локализацию изучаемых инициаторов в мицеллах.

Величину и скорость солюбилизации определяли по методу [5], температура термостата поддерживалась с точностью $\pm 0,05^\circ$, погрешность измерения не превышала 4% относительных. Мицеллообразующим веществом служил алкилсульфонат натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) марки Е-30. Измерения солюбилизации метилметакрилата, стирола и этилбензола проводили при 30° , а хлоропрена—при 20° . С целью предотвращения самопроизвольной полимеризации хлоропрена в него предварительно вводили стабилизатор марки-2246 (0,5% от веса хлоропрена). Солюбилизаты очищали перегонкой.

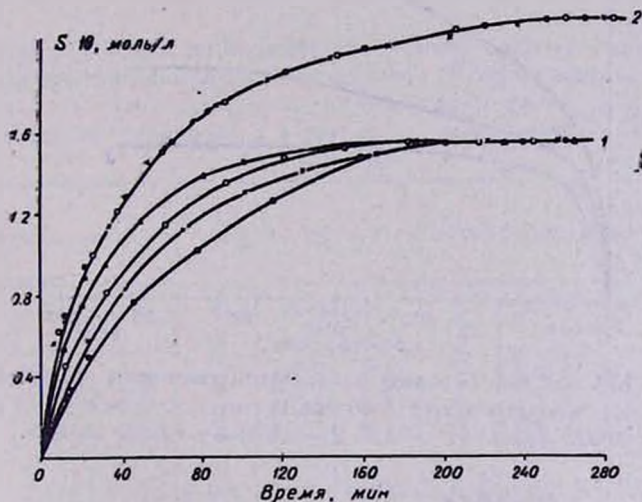


Рис. 1. Влияние концентрации ПБ на кинетику растворимости в воде (1) и солюбилизации в 2% водно-мицеллярном растворе Е-30 (2) метилметакрилата (● — 0; х — 0,0431; ○ — 0,0346 и Δ — 0,0862 моль/л).

Е исследуемую систему методом, описанным в работе [6], вводили 0,6% от водной фазы *n*-додецилмеркаптан (регулятор полимеризации). ДАК и ПБ вводили в систему вместе с солюбилизатом. Величины и кинетические кривые солюбилизации получены с вычетом значений соответствующих параметров, относящихся к растворению мономеров в воде. Нужно отметить, что только в случае метилметакрилата под влиянием ПБ изменяется начальная скорость растворения (рис. 1).

Экспериментальные данные показывают, что ДАК и ПБ одинаково влияют на закономерность изменения величины солюбилизации мономеров (табл. 1, 2). Как видно из таблиц, предельная величина со-

любилизации хлоропрена и метилметакрилата не зависит от концентрации ДАК и ПБ. При этом ДАК и ПБ не влияют на скорость солюбилизации хлоропрена. ДАК также не влияет на скорость солюбилизации метилметакрилата, а при росте концентрации ПБ начальная скорость солюбилизации метилметакрилата уменьшается (рис. 1). Величина и скорость солюбилизации стирола и этилбензола уменьшаются с увеличением концентрации ДАК и ПБ (табл. 1,2 и рис. 2—4). Так как в случае стирола и этилбензола наблюдаются одни и те же кинетические закономерности солюбилизации в зависимости от концентрации ДАК, ПБ и Е-30, нами в работе приведены только кинетические кривые солюбилизации этилбензола (рис. 2—4).

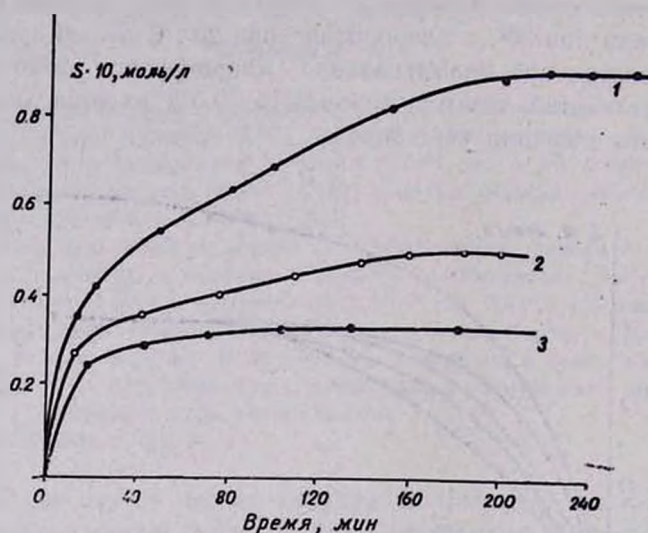


Рис. 2. Кинетические кривые зависимости величины солюбилизации этилбензола от концентрации Е-30 при постоянной концентрации ДАК — 0,0609 моль/л (1 — 0,126; 2 — 0,063; 3 — 0,0315 моль/л).

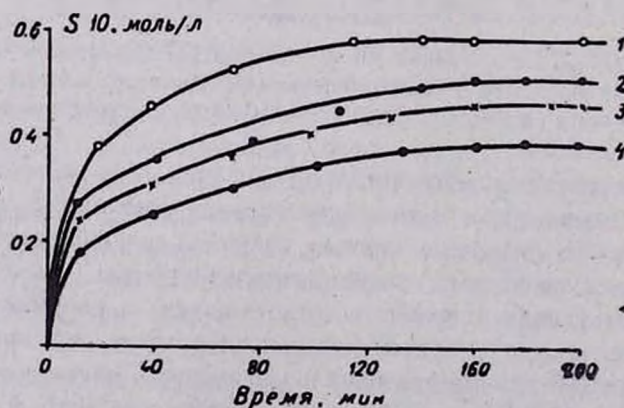


Рис. 3. Кинетические кривые зависимости величины солюбилизации этилбензола от концентрации ДАК в 2% растворе Е-30 (1 — 0; 2 — 0,060, 3 — 0,1219; 4 — 0,1827 моль/л).

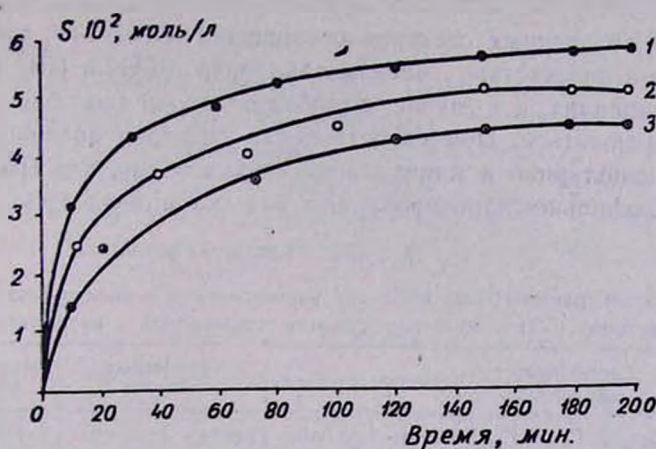


Рис. 4. Кинетические кривые зависимости величины солюбилизации этилбензола от концентрации ПБ в 2%-м растворе Е-30 (1 — 0; 2 — 0,0431; 3 — 0,0862 моль/л).

Таблица 1

Влияние концентрации ДАК на величину растворимости в воде и солюбилизацию в 2%-м водно-мицеллярном растворе эмульгатора (Е-30) хлоропрена, стирола, этилбензола и метилметакрилата. Водно-мицеллярная фаза в одном случае приготовлена без меркаптана, а в другом — с меркаптаном в виде пасты с эмульгатором

ДАК, моль/л	Хлоропрен, моль/л			Стирол, моль/л			Этилбензол, моль/л			Метилметакрилат, моль/л	
	растворимость	солюбилизация		растворимость	солюбилизация		растворимость	солюбилизация		растворимость	солюбилиз. в растворе без меркаптана
		раствор без меркаптана	раствор с мерк.		раствор без меркаптана	раствор с мерк.		раствор без меркаптана	раствор с мерк.		
0	0,024	0,083	0,124	0,004	0,060	0,095	0,0043	0,058	0,100	0,155	0,078
0,0305	0,024	0,083	0,124	0,004	0,056	0,090	0,0043	0,054	0,096	0,155	0,078
0,0609	0,024	0,083	0,124	0,004	0,052	0,086	0,0043	0,050	0,090	0,155	0,078
0,1219	0,024	0,083	0,124	0,004	0,046	0,080	0,0043	0,045	0,085	0,155	0,078

При измерении величины и скорости солюбилизации изучаемых веществ в водно-мицеллярном растворе с предварительно солюбилизованными ДАК или ПБ получены такие же результаты, что и при введении ДАК или ПБ с солюбилизатором. Экспериментальные данные дают нам основание полагать, что между солюбилизатором и инициатором существует конкуренция относительно заполнения «эффективного объема солюбилизации» в мицеллах. Для подтверждения этого предположения на спектрофотометре типа «SPECORD-UV-VIS» было изучено влияние природы солюбилизаторов на локализацию ДАК и ПБ в ми-

целлах. Из полученных спектров поглощения изучаемых систем выяснилось, что в присутствии метилметакрилата ДАК и ПБ не локализуются в мицеллах, а в случае этилбензола они способны в какой-то мере локализоваться. При сопоставлении спектров поглощения ПБ в полярной, неполярной и мицеллярной средах видно, что ПБ локализуется в гидрофильно-гидратированном участке мицелл (рис. 5).

Таблица 2

Влияние концентрации ПБ на величину растворимости в воде и солюбилизацию в 2% растворе Е-30 хлоропрена, стирола, этилбензола и метилметакрилата

ПБ, моль/л	Хлоропрен, моль/л		Стирол, моль/л		Этилбензол, моль/л		Метилметакрилат, моль/л	
	растворимость	солюбилизация	растворимость	солюбилизация	растворимость	солюбилизация	растворимость	солюбилизация
0	0,024	0,083	0,004	0,060	0,0043	0,058	0,155	0,078
0,0215	0,024	0,083	0,004	0,057	0,0043	0,055	0,155	0,078
0,0431	0,024	0,083	0,004	0,050	0,0043	0,052	0,155	0,078
0,0646	0,024	0,083	0,004	0,047	0,0043	0,049	0,155	0,078
0,0862	0,024	0,083	0,004	0,042	0,0043	0,046	0,155	0,078

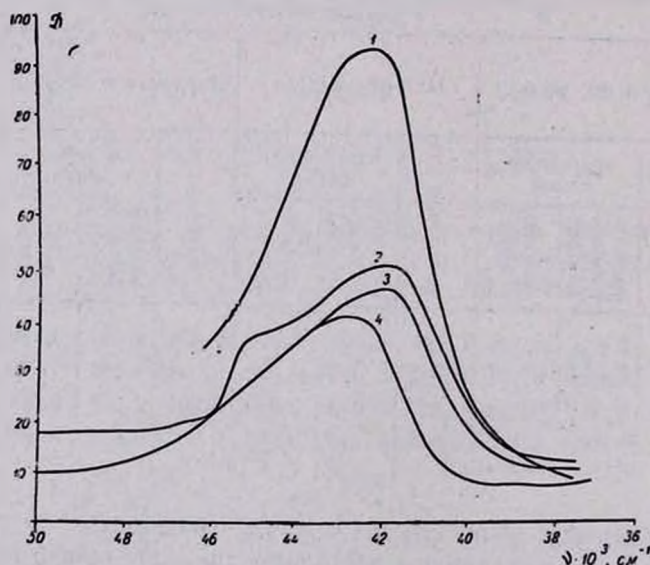


Рис. 5. Характерные спектры поглощения ПБ в этаноле (1), в декане (4), в водно-мицеллярном растворе Е-30 в присутствии этилбензола (2) и без него (3).

По локализации ДАК и ПБ в мицеллах в присутствии изученных солюбилизаторов можно объяснить закономерности солюбилизации в этих системах. В случае метилметакрилата и хлоропрена, когда ПБ и ДАК не локализуются в мицеллах, величина их солюбилизации не

должна зависеть от концентрации ПБ и ДАК, что было доказано нами. В случае же стирола и этилбензола локализованные в мицеллах ДАК и ПБ занимают часть эффективного объема солюбилизации и поэтому величина и скорость солюбилизации стирола и этилбензола уменьшаются с ростом концентрации ПБ и ДАК. По данным таблиц 1—2, зависимость величины солюбилизации стирола и этилбензола от концентрации инициаторов можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$S = S_0 - b [\text{иниц.}], \quad (1)$$

где величины S_0 и b зависят соответственно от характера солюбилизата и инициатора. Надо отметить также, что при наличии в системе меркаптана ДАК не влияет на закономерности солюбилизации изученных солюбилизатов (табл. 1).

ՅՈՒՂԱԼՈՒՄ ԶԱՐՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՍՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍՈԼՅՈՒԲԻԼԻՄԱՆ ՎՐԱ

Բ. Ս. ԶԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Լ. ՓԵՄԲԵՋՅԱՆ, Ե. Ն. ԱՏԱՆԱՍՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է յուղալուծ հարուցիչների (բենզոիլ պերօքսիդ-ԲՊ և ազոիզոպրոպիոն-ԴԱԿ) ազդեցությունը նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի 2%-ոց ջրամիջելային լուծույթում քլորոպրենի, մեթիլմետակրիլատի, ստիրոլի և էթիլբենզոլի սոլյուբիլման կինետիկական օրինաչափությունների վրա: Ուսումնասիրված է նաև սոլյուբիլվող նյութի բնույթի ազդեցությունը միջեկներում նշված հարուցիչների լուծալցման տեղերի վրա:

Ցույց է տրված, որ ԴԱԿ-ը և ԲՊ-ն չեն ազդում քլորոպրենի և մեթիլմետակրիլատի սոլյուբիլման օրինաչափությունների վրա, իսկ ստիրոլի և էթիլբենզոլի սոլյուբիլման արագությունը և մեծությունը փոքրանում են ԴԱԿ-ի և ԲՊ-ի վոնցենտրացիաների աճմամբ:

Ցույց է տրված, որ ստիրոլի և էթիլբենզոլի ներկայությամբ ԴԱԿ-ը և ԲՊ-ն լուծալցվում են միջեկներում, իսկ քլորոպրենի և մեթիլմետակրիլատի ներկայությամբ չեն լուծալցվում: Սոլյուբիլվող նյութերի ներկայությամբ ԴԱԿ-ի և ԲՊ-ի միջեկներում լուծալցման օրինաչափություններով է բացատրվում ուսումնասիրվող սիստեմներում քլորոպրենի, ստիրոլի և էթիլբենզոլի սոլյուբիլման օրինաչափությունները:

THE EFFECT OF OIL-SOLUBLE INITIATORS ON THE SOLUBILIZATION OF SOME MONOMERS

R. S. HAROUTYUNIAN, A. L. PEMBEJIAN, E. N. ATANASSIAN
and L. G. MELKONIAN

The effect of oil-soluble initiators benzoyl peroxide (BP) and azoisobutyric acid dinitrile (ABD) on the kinetics of chloroprene, methyl-

metacrylate, styrene and ethylbenzene solubilization in a 2% aqueous-micelle solution of sodium pentadecyl sulfonate (E-30) has been investigated.

It has been shown that ABD and BP do not change the solubilization character of chloroprene and methyl metacrylate, while the rate and degree of styrene and ethylbenzene solubilization decreased with the rise in ABD and BP concentration.

It was found also that ABD and BP were localized in micells in the presence of styrene and ethylbenzene, whereas this did not occur in presence of methyl metacrylate and chloroprene. The regularities in chloroprene, methyl metacrylate, styrene, and ethylbenzene solubilization in the investigated systems are explained by ABD and BP localization in micells in the presence of solubilizates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. D. Harkins, J. Polymer. Sci., 5, 217 (1950).
2. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 25 (1970).
3. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
4. С. С. Медведев, Кинетика и механизм образований и превращений макромолекул, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
5. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 37, 904 (1974).
6. Л. Г. Мелконян, Р. С. Арутюнян, Е. Н. Атанасян, Арм. хим. ж., 29, 12 (1976).