

УДК 541(64+127:547.538.141)

КИНЕТИКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ ПЕРСУЛЬФАТ—АМИНЫ

I. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

А. С. АСЛАНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и С. О. НАЛЧАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 III 1979

Изучено влияние исходных концентраций персульфата калия, триэтанолamina и пентадецилсульфоната натрия на скорость эмульсионной полимеризации метилметакрилата в интервале 25—40°. Установлено, что закон суммарной скорости полимеризации выражается уравнением

$$W_{\text{пол.}} = K [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} \frac{[Эм]}{b + [Эм]}$$

Эффективная энергия активации 9,6 ккал/моль.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 7.

Из количественной теории эмульсионной полимеризации Смита и Эварта [1, 2] следует, что

$$W_{\text{пол.}} = a [J]_0^{0.4} [Эм]_0^{0.6} \quad (1)$$

где $[J]_0$ и $[Эм]_0$ —соответственно исходные концентрации инициатора и эмульгатора. Это уравнение описывает кинетику процесса при применении мало растворимого в воде мономера (стирол), водорастворимого инициатора (персульфат калия) и анионноактивного эмульгатора (мыло).

Медведевым [3] развита другая теория, согласно которой, основным очагом эмульсионной полимеризации (ЭП) является слой мицелл эмульгатора, причем полагается также, что там же могут образоваться первичные радикалы.

В этой теории учитываются водорастворимость мономера и инициатора и природа эмульгатора. Для водорастворимого инициатора и плохо растворимого в воде мономера предсказывается

$$W_{\text{пол.}} = a [J]^{1/2} [Эм]^{1/2} \quad (2)$$

Несмотря на то, что уравнения (1) и (2) выведены на основании принципиально различных моделей, тем не менее они существенно не отличаются в порядках по инициатору и эмульгатору; кроме того, оба уравнения не выполняются при больших их концентрациях. Например, при применении мало растворимых в воде мономеров (стирола, хлорпрена) наблюдается насыщение скорости полимеризации от $[J]_0$, что не вытекает из этих уравнений.

При использовании окислительно-восстановительной системы персульфат (Р)—триэтанолламин (А) для инициирования полимеризации стирола в водных растворах пентадецилсульфоната натрия одним из нас [4] установлена оптимальная концентрация Р и А, выше которой скорость полимеризации становится независимой от [А]. Однако при исследовании того же инициатора и эмульгатора в [5] показано отсутствие насыщения при замене стирола на хорошо растворимый в воде мономер—акриламид.

Таким образом, в зависимости от растворимости мономера в воде существенно меняется кинетика процесса.

Целью настоящего сообщения является изучение зависимости скорости эмульсионной полимеризации метилметакрилата в водных растворах пентадецилсульфоната натрия в присутствии иницирующей системы Р+А от концентраций ингредиентов.

Интерес к метилметакрилату обусловлен тем, что по растворимости в воде он занимает промежуточное положение между стиролом и акриламидом.

Экспериментальная часть

Технический метилметакрилат (ММА) обрабатывали 10% водным раствором КОН, затем неоднократно промывали дистиллированной водой до полного отсутствия следов щелочи, высушивали над CaCl_2 , потом перегоняли в токе гелия. Отбиралась фракция, кипящая при 47—48°/100 мм, n_D^{20} 1,4160 (практ.), n_D^{20} 1,4162 [6]. ММА хранили при 0° в атмосфере гелия, в темноте. Персульфат калия (ПК) 5-кратно перекристаллизовывали из раствора бидистиллята, сушили при 35—40° до постоянного веса. Чистота, проверенная йодометрически, 99,96%. Триэтанолламин (ТЭА) марки «ч.д.а» 2-кратно перегоняли в атмосфере гелия. Отбиралась фракция, кипящая при 160°/2 мм, n_D^{20} 1,4849 (практ.), n_D^{20} 1,4852 [7]. Эмульгатор—пентадецилсульфонат натрия среднего состава $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$ —применялся без дополнительной очистки. Скорость полимеризации определялась dilatометрически в инертной среде. Дилатометр зашолнялся при остаточном давлении $\sim 10^{-4}$ мм рт.ст.

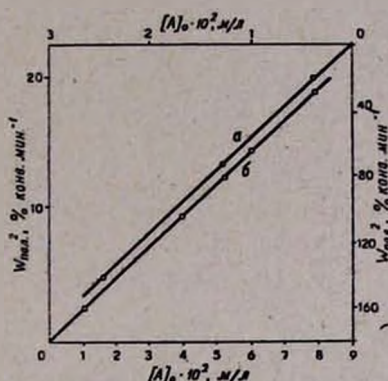
Полимеризация проводилась при соотношении водной фазы к углеводородной 2:1. Концентрации ПК, А(ТЭА) и ЭМ рассчитаны на водную фазу (моль/л). Температура термостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ$.

Обсуждение результатов

Изучение зависимости скорости полимеризации от $[A]_0$ проводилось в интервале $[A]_0 = 0 - 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ и $1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Концентрации P взяты из данных [4], где при $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л „насыщения“ не наблюдается, а при $[P]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л оно уже имеется.

Рис. 1. Зависимость квадрата суммарной скорости полимеризации ММА в %/мин от $[A]_0$ при условиях: а) $[Mon]_0 = 33\%$, $[P]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[E-30]_0 = 2\%$, $t = 30^\circ C$. б) $[Mon]_0 = 33\%$, $[P]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[E-30]_0 = 2\%$, $t = 30^\circ$.



Из данных рис. 1 следует, что при обеих концентрациях P нет насыщения по $[A]_0$. Аналогичные значения получены по персульфату.

Экспериментальные данные по изучению зависимости скорости полимеризации от $[Эм]_0$ приведены в таблице.

Таблица

Условия опытов: $[A]_0 = [P]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[MMA]_0 = 33$ об. %/о, $t = 30^\circ$

$[Эм]$, вес. %	2	4	6	8	12
$W_{пол.}$, % конв./мин	0,46	0,88	1,30	1,42	1,51

Эти данные удовлетворяют эмпирическому уравнению

$$W_{пол.} = K' \frac{[Эм]}{b + [Эм]} \quad (3)$$

Из рис. 2 следует, что

$$W_{пол.} = K [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} \frac{[Эм]}{b + [Эм]} \quad (4)$$

При малых концентрациях $Эм$ $[Эм] \ll b$

$$W_{пол.} = K'' [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} [Эм] \quad (5)$$

а при $[Эм] \gg b$

$$W_{пол.} = K [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} \quad (6)$$

В этом случае $W_{пол.}$ не зависит от $[Эм]$.

Из вышесказанного следует, что в отличие от стирола в случае ЭП ММА нет насыщения по инициатору. С этой точки зрения ММА ведет себя как акриламид, но $W_{\text{пол.}}$ акриламида не зависит от $[\text{ЭМ}]$. Следует отметить необычную для ЭП ММА зависимость $W_{\text{пол.}}$ от $[\text{ЭМ}]$.

Основываясь на существующих представлениях невозможно получить выражение (4).

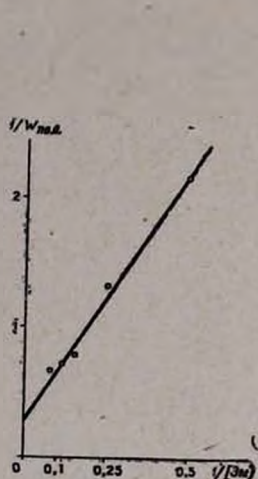


Рис. 2. Зависимость суммарной скорости полимеризации ММА от $[\text{ЭМ}]_0$ в координатах $1/W_{\text{пол.}}$ — $1/[\text{ЭМ}]$. Условия опытов: $[\text{Мон}]_0 = 33\%$, $[\text{Р}]_0 = [\text{А}]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 30^\circ\text{C}$.

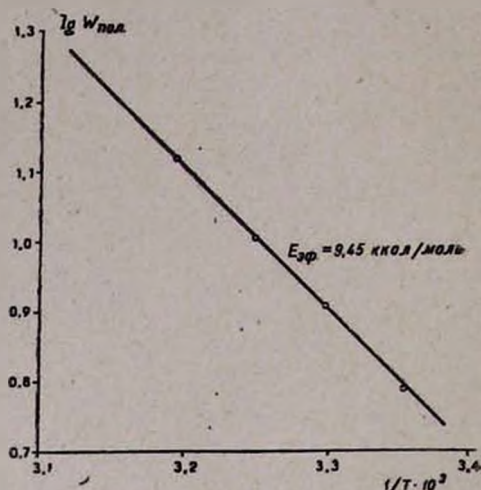


Рис. 3. Температурная зависимость суммарной скорости полимеризации в аррениусовских координатах. Условия опытов: $[\text{Мон}]_0 = 33\%$, $[\text{Р}]_0 = [\text{А}]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{ЭМ}]_0 = 2\%$.

Исследовано влияние температуры на скорость ЭП ММА. Установлено, что с изменением температуры не происходит изменения в механизме ЭП, в противном случае экспериментальные данные не должны были удовлетворять уравнению Аррениуса. На рис. 3 приведены кинетические кривые, полученные при 25, 30, 35 и 40° . Данные удовлетворяют уравнению Аррениуса ($E_{\text{эф.}} = 9,5$ ккал/моль). Это указывает на то, что b в (4) мало зависит от температуры.

ԱՄԻՆ—ՊԵՐՍՈՒՆԱՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ, ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՄԵԹԻԼ—ՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

Ի. ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՊԵՏԱԴԵՑԻՍՈՒՆՈՆԱՏԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ՄԱԿՐՈԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ս. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ Լ. Ս. Հ. ՆԱԶԱՋՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի (Պ), տրիէթանոլամինի (Ա), նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի (ԷՄ) և ջերմաստիճանի ազդեցությու-

նը ջրային էմուլսիայում մեթիմեթակրիլատի (ՄՄԱ) պոլիմերման արագության վրա: Փորձական տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ

$$W_{pol} = K [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} \frac{[E]}{b + [E]}$$

Այս հավասարումից հետևում է, որ հարուցիչի սահմանային կոնցենտրացիա գոյություն չունի:

Ջերմաստիճանից b -ի կախվածությունը թույլ է և պոլիմերման էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան 9,5 կկալ/մոլ է:

KINETIC OF METHYLMETHACRYLATE EMULSION POLYMERIZATION INITIATED WITH PERSULPHATE-AMINE SYSTEMS

I. THE MACROKINETICAL LAW IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM PENTADECYLSULPHONATE

A. S. ASLANIAN, N. M. BEYLERIAN and S. H. NALCHAJIAN

The influence of initial concentrations of potassium persulphate (P), triethanolamine (A), sodium pentadecylsulphonate (E), and temperature on the overall rate of emulsion polymerization of methylmethacrylate has been studied.

It has been shown that the overall polymerization rate may be expressed by the following formula:

$$W_{pol} = K [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} \frac{[E]}{b + [E]}$$

Where the dependence of b on temperature is slight. The effective activation energy was found to be 9.5 Kcal/mole.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Smith, R. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
2. W. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948); 71, 4077 (1949).
3. S. S. Medvedev, Intern. Symp. on Macromol. Chem. Preprinted from Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 160 (1957); Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, под. ред. А. В. Каргина, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
4. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, Высокомолекуляр. соед. 14-Б, 540 (1974).
5. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. М. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
6. Краткая химическая энциклопедия, т. 3, М., 1964.
7. Краткая химическая энциклопедия, т. 5, М., 1964.