

УДК 541 (64+127:547.538.141)

КИНЕТИКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ—АМИН

II. О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 14 III 1979

Изучена скорость инициирования системами персульфат калия—триэтанолламин при полимеризации метилметакрилата в водных эмульсиях анионоактивного эмульгатора Е-30. На основании зависимости скорости инициирования от $[P]_0$ и $[A]_0$ показано полное отсутствие «насыщения» слоев эмульгатора инициатором. Установлено, что

$$k_{ин} = 9 \cdot 10^{10} \exp(-16900/RT) M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылки 10.

Положения мицеллярной теории эмульсионной полимеризации развиты в основном Смитом и Эвартом [1] и Медведевым [2, 3].

Согласно теории Смита и Эварта, водорастворимые инициаторы (персульфаты) распадаются в водной фазе. Образовавшиеся первичные радикалы диффундируют в мицеллы эмульгатора, где иницируется полимеризация. В дальнейшем процесс развивается в полимерно-мономерных частицах. Из этой теории следует, что

$$W_{пол} \sim [I]_0^{0.4} \cdot [Эм]_0^{0.6}$$

где $W_{пол}$ — скорость полимеризации, $[I]_0$ и $[Эм]_0$ — начальные концентрации инициатора и эмульгатора. Однако в ряде случаев было установлено, что

$$W_{пол} \sim [I]_0^{1/2} \cdot [Эм]_0^{1/2}$$

В [4] нами показано, что при эмульсионной полимеризации метилметакрилата, когда концентрации инициатора высокие, скорость полимеризации перестает зависеть от $[I]_0$. Эти факты трудно объяснить на основании положений теории Смита и Эварта.

Согласно теории Медведева [2], в принципе возможен распад инициатора в слоях эмульгатора, где происходит и иницирование, и рост

цепи. С целью объяснения «насыщения» скорости полимеризации от $[I]_0$ Медведев [3] предполагает распределение инициатора между водной фазой и слоями эмульгатора.

В некоторых случаях насыщение по инициатору объясняется тем, что процесс протекает или на поверхности [3], или в слое, образуемом молекулами эмульгатора [5, 6].

Если верны предположения Медведева [2, 3] и Мелконяна [5, 6] о возможности насыщения слоев эмульгатора молекулами инициатора, то с увеличением $[I]_0$ надо было ожидать уменьшения порядка элементарной реакции иницирования по инициатору от 1 до 0.

При изучении кинетики эмульсионной полимеризации стирола, иницированной системами персульфат-триэтил-, диэтилэтанол-, этилдиэтанол- и триэтаноламины, авторами работ [7, 8] установлено следующее: а) порядки суммарной скорости полимеризации по компонентам инициатора (по персульфату и аминам) уменьшаются от 0,5 до 0 с увеличением их начальных концентраций; б) скорость иницирования по персульфату и аминам в большом интервале изменения их начальных концентраций первого порядка. Эти данные указывают на то, что гипотезу об адсорбции молекул инициаторов на поверхности слоев мицелл нельзя считать строго обоснованной.

В случае полимеризации акриламида, иницированной вышеуказанными окислительно-восстановительными системами, показано отсутствие влияния Е-30 на суммарную скорость полимеризации и, в частности, на скорость иницирования [9].

В данном сообщении изложены кинетические данные по механизму иницирования эмульсионной полимеризации метилметакрилата, полученные при применении иницирующей системы персульфат калия—триэтаноламин.

Изложение экспериментальных данных и их обсуждение

Методика эксперимента и способ очистки исходных веществ описаны в [4].

Скорость иницирования в отсутствие триэтаноламина. Методом ингибирования изучалось влияние мицелл анионоактивного эмульгатора (Эм) пентадецилсульфоната натрия на скорость распада персульфата калия. В качестве ингибитора использовался иминоксильный стабильный свободный радикал ($R\dot{N}O$). Опыты проводились при следующих условиях: $[P]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[R\dot{N}O]_0 = (2,5 + 10) \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$ (по весу воды), $[Мон]_0 = 33\%$, $t = 55^\circ$.

Из рис. 1 (кр. а, б, в,) и кр. а рис. 2 следует, что для данного случая $R\dot{N}O$ —эффективный ингибитор.

В табл. 1 приведены значения константы иницирования при четырех температурах.

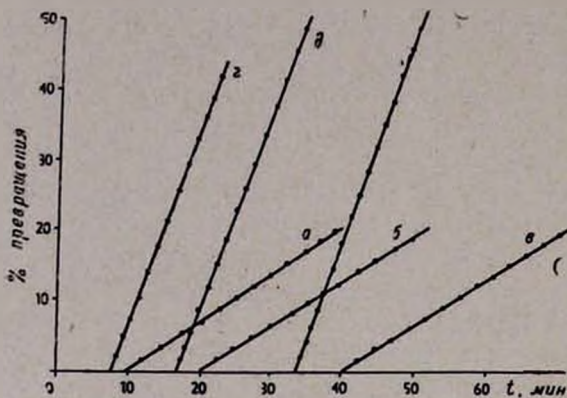


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA при условиях: $[P]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$, $[Мон]_0 = 33\%$, $t = 55^\circ\text{C}$. а — $[RNO]_0 = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, б — $[RNO]_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, в — $[RNO]_0 = 10 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[Мон]_0 = 33\%$, $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$, $t = 35^\circ\text{C}$, г — $[RNO]_0 = 0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, д — $[RNO]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, е — $[RNO]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

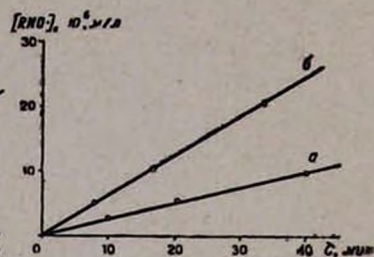


Рис. 2. Зависимость индукционных периодов от концентрации $[RNO]_0$ при условиях: а — $t = 55^\circ$, $[P]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Мон]_0 = 33\%$, $[Эм]_0 = 2\%$, б — $t = 35^\circ$, $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Мон]_0 = 33\%$, $[Эм]_0 = 2\%$.

Таблица 1

$[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$, $[RNO]_0 = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$,
 $[Мон]_0 = 33\%$, $t = 40-55^\circ$

$t, ^\circ\text{C}$	40	45	50	55
$k_{ин} \cdot 10^5, \text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	1,39	3,12	6,25	12,5

Из этих данных следует

$$k_{ин}(A=0) = 6,1 \cdot 10^{15} \exp(-29000/RT) \text{ мин}^{-1}$$

что совпадает с данными, полученными Кольтгофом и Миллером при распаде Р в водных растворах при pH 7 ($k^{40} = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$) [10].

Это указывает на то, что мицеллы анионного эмульгатора и метилметакрилат практически не оказывают влияния на скорость иницирования полимеризации, т. е. на скорость распада персульфата.

Скорость иницирования в присутствии триэтанолamina. Для определения скорости иницирования в присутствии триэтанолamina применялся тот же стабильный радикал RNO .

Опыты ставились при условиях: $[RNO]_0 = (0,5 + 2) \cdot 10^{-6}$, $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$, $[Мон]_0 = 33\%$, $t = 35^\circ$.

Из рис. 1 (кр. г, д, е) и кр. в рис. 2 следует, что и в присутствии триэтанолamina RNO применим.

На рис. 3 показана зависимость $W_{ин}$ от $[P]_0$. Аналогичная картина получена и с триэтанол амином.

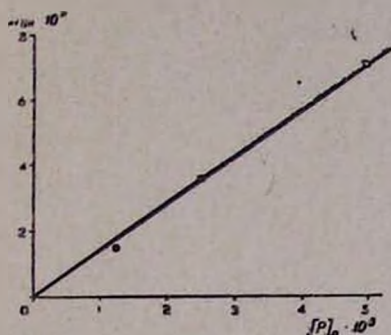


Рис. 3. Зависимость скорости инициирования от концентрации персульфата калия: $[Mon]_0 = 33\%$, $[RN\dot{O}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[Эм]_0 = 2\%$, $t = 30^\circ$.

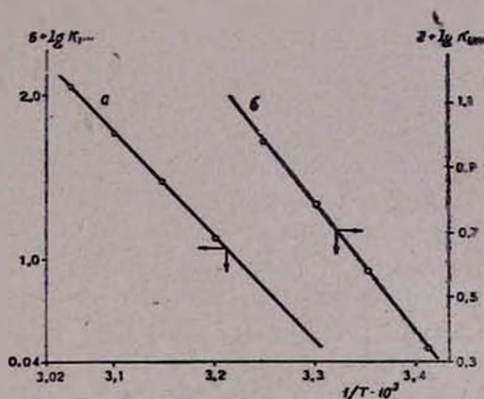


Рис. 4. Температурная зависимость $k_{ин}$ в Аррениусовских координатах: а — без амина. Условия опытов: $[Mon]_0 = 33\%$, $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[RN\dot{O}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $E_{ин} = 28,95$ ккал/моль, $[Эм]_0 = 2\%$. б — с амином. Условия опытов: $[Mon]_0 = 33\%$, $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $E_{ин} = 16,85$ ккал/моль, $[Эм]_0 = 2\%$.

По концентрационным зависимостям рассчитаны значения константы инициирования.

$$k_{ин} = \frac{W_{ин}}{[P]_0 \cdot [A]_0} = \frac{[RN\dot{O}]_0}{\tau [P]_0 \cdot [A]_0} \quad (2)$$

Данные по зависимости $k_{ин}$ от температуры приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия опытов: $[Mon]_0 = 33\%$, $[RN\dot{O}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л,
 $[Эм]_0 = 2\%$, $[P]_0 = [A]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

$t, ^\circ C$	20	25	30	35
$k_{ин} \cdot 10^3, M^{-1} \cdot мин^{-1}$	2,16	3,80	5,93	9,41

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис. 4). В присутствии триэтанол амина

$$k_{ин(A)} = 9,0 \cdot 10^{10} \exp(-16900/RT) мин^{-1} \quad (3)$$

Значения энергий активации акта инициирования в отсутствие и в присутствии триэтанол амина позволяют рассчитать важную для неразветвленных радикально-цепных реакций величину.

$$E_p - \frac{1}{2} E_{os} = 19 - \frac{29}{2} = 4,5 \text{ ккал/моль} \quad \text{при } [A]_0 = 0$$

$$E_p - \frac{1}{2} E_{os} = 9,45 - \frac{1}{2} \times 16,9 = 1 \text{ ккал/моль}$$

при наличии триэтанолamina в реакционной среде.

Таким образом, изучение зависимости скорости иницирования от начальных концентраций компонентов окислительно-восстановительной системы персульфат калия—триэтанолamin показывает, что она выражается уравнением (2), аналогичным полученному для иницирования эмульсионной полимеризации стирола [7, 8]. Следовательно, утверждение об адсорбции инициатора слоями мицелл и представления о насыщении молекулами компонентов иницирующих систем не являются строгими. Об этом свидетельствуют данные [4] по изучению механизма иницирования, а именно, в условиях нашего эксперимента порядок реакции иницирования по Р и А первый и не меняется. Это дает право полагать, что, во-первых, нет адсорбции компонентов иницирующей системы на поверхности мицелл; во-вторых, первичные радикалы генерируются в водной фазе; в-третьих, природа мономера не играет роли в механизме иницирования эмульсионной полимеризации при использовании водорастворимых инициаторов.

ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՄԵԹԻԼ- ՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

II. ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ս. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՆԱԼՉԱՋՅԱՆ

Ելալին կոնցենտրացիաների մեծ տիրույթում ինհիբիտոր մեթոդով որոշված է հարուցման ակտի արագության կախումը պերսուլֆատից, տրիէթանոլամինից և անիոնակտիվ էմուլգատորից (նատրիումի դոդեցիլսուլֆոնատ)։ Ուսումնասիրությունները կատարված են տարբեր ջերմաստիճաններում։

$$k_{ic} = 9 \cdot 10^{10} \exp(-16900/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{րոպե}^{-1}$$

Պարզված է, որ միցելների շերտերը շղթայի հարուցման օջախ չեն հանդիսանում, քանի որ չեն «հագնում» հարուցիչի բաղադրիչներով։

KINETICS OF EMULSION POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE INITIATED WITH PERSULPHATE-AMINE SYSTEMS

II. ON THE MECHANISM OF CHAIN INITIATION

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

The temperature dependence of the chain initiation rate in a wide range of potassium persulphate, triethanolamine initial concentrations and

In the presence of the anionic detergent sodium dodecylsulphonate has been studied at different temperatures. It has been found that

$$K_{in} = 9 \cdot 10^{10} \exp \cdot (-16900/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

It has been established that no "saturation" of emulsifier layers by persulphate ions and triethanolamine molecules occurs.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948).
2. S. S. Medvedev, Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 174 (1957).
3. С. С. Медведев, в кн. "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Budapest 1971, 39.
4. А. С. Асланян, Н. М. Бейлерян, С. О. Налчаджян, Арм. хим. ж., 32, 699 (1979).
5. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, Арм. хим. ж., 22, 873 (1969).
6. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 25 (1970).
7. Д. Д. Григорян, Н. М. Бейлерян, Высокомол. соед., 16Б, 540 (1974).
8. Д. Д. Григорян, Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, Высокомол. соед., 20Б, 888 (1978).
9. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 92 (1979).
10. Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 23, 575 (1970).

