

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952 : 541.182 : 541.64 : 661.185.1

ОСОБЕННОСТИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬГАТОРА ОКСАМИН С-60

Г. Д. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 IV 1980

Изучена эмульсионная полимеризация стирола в водных эмульсиях, стабилизированная неионогенным эмульгатором оксамин С-60 (ОКА). Инициатором является персульфат калия (ПК). Показано, что $W_{ин} = K_{ин}[ОКА]_0 [ПК]_0$, где $K_{ин}$ — функция о структуры мицелл. Установлено, что изменение структуры мицелл отражается на величине энтропийного фактора константы скорости инициирования. Низкое значение эффективной энергии активации полимеризации (46 кДж/моль) связано не только с низкой величиной энергии активации акта инициирования (88 кДж/моль), но, по-видимому, и с тем, что другие элементарные акты полимеризации также зависят от структуры мицелл.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 7.

Известно, что процесс эмульсионной полимеризации во многом определяется природой эмульгатора. Весьма интересные возможности открываются при применении эмульгаторов, обладающих наряду с поверхностной активностью также способностью непосредственно участвовать в элементарных актах полимеризации благодаря наличию различных функциональных групп в молекуле поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Широкое распространение получили исследования эмульгаторов, являющихся одновременно компонентами окислительно-восстановительных инициирующих систем. В качестве таких эмульгаторов в литературе часто отмечаются катионоактивные четвертичные аммониевые соли, ускоряющее действие которых на процесс полимеризации в щелочной среде объясняется превращением четвертичной соли в третичный амин, который с перекисью образует окислительно-восстановительную систему [1].

Таким эмульгатором может быть и N-алкил-N,N-ди(полиэтиленгликоль)амин с техническим названием оксамин С-60 среднего состава $C_{238}H_{479}NO_{110}$.

Исследование взаимодействия ОКА с ПК в водных растворах хемилюминесцентным методом [2] показало, что между ОКА и ПК происходит химическое взаимодействие, чем и обусловлена интенсивная хемилюминесценция. Можно полагать, что взаимодействие ОКА с ПК, как и алифатических третичных аминов и аминокспиртов с ПК, протекает по радикально-цепному механизму. Кроме того, в водно-мицеллярных растворах ОКА при $[ОКА]_0 \approx 1,2 \text{ г/100 мл } H_2O$ изменяются объемные свойства раствора, обусловленные изменением структуры и формы мицелл [3, 4].

Естественно, что эти структурные изменения должны существенно влиять на процесс эмульсионной полимеризации, если она протекает в слоях эмульгатора.

Поскольку ПК взаимодействует с ОКА, то система ПК-ОКА может сказаться инициатором полимеризации. Естественно, что в данном случае первичные радикалы будут генерироваться в слоях эмульгатора и изменение структуры последних должно привести и к изменению кинетики указанной реакции. Не исключена и возможность того, что с изменением структуры мицелл изменится также кинетика процесса в целом, если, кроме акта иницирования, и рост цепи будет протекать в слоях эмульгатора.

В настоящей статье представлены результаты исследования по влиянию структурных особенностей мицелл ОКА на акт иницирования и кинетику полимеризации стирола в водных эмульсиях.

Очистка стирола и ПК проводилась по методике, приведенной в [5]. ОКА очищали 5-кратным переосаждением из бутанольного раствора и 12 ч высушивали в вакууме (5 тор) с целью удаления из него бутанола и низкомолекулярных аминов. Отсутствие примесей контролировалось данными ИК спектроскопии.

Кинетику эмульсионной полимеризации определяли dilatометрически при соотношении фаз (мономер : вода) 1 : 3. Во всех опытах концентрация ОКА в системе намного превышала ККМ ($ККМ = 0,01\%$ при 40°).

Скорость акта иницирования определяли методом ингибирования. В качестве ингибитора использовали стабильный иминоксильный радикал—2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил, выбор которого обусловлен его высокой эффективностью по отношению к реакциям амин-перекиси и коэффициентом ингибирования, равным единице, устойчивостью радикала как в кислых, так и в щелочных средах [6].

Строгая пропорциональность между индукционным периодом эмульсионной полимеризации стирола и концентрацией ингибитора (рис. 1) указывает на отсутствие расхода ингибитора на побочные реакции.

На рис. 2 приведена зависимость скорости иницирования ($W_{ин}$) от начальной концентрации ОКА. Из этого рисунка следует, что $W_{ин}$ зависит от структуры мицелл. Это указывает на то, что иницирование цепи протекает в слоях эмульгатора и на определяющую роль структуры мицелл (слоев эмульгатора) на процесс иницирования.

В пользу заключения о непосредственной реакции ПК с ОКА говорит тот факт, что в широких пределах концентрации ПК и температуры скорость инициирования описывается уравнением

$$W_{ин} = K_{ин}[ОКА]_0[ПК]_0$$

независимо от структурных изменений мицелл. Единственным выводом является то, что $K_{ин}$ является функцией от структуры мицелл. Изучение зависимости $K_{ин}$ от температуры в интервале 35—55° показало, что как при $[ОКА]_0 < 1,2$ г/100 мл H_2O , так и при $[ОКА]_0 > 1,8$ г/100 мл H_2O энергия активации акта инициирования одна и та же—88 кДж/моль.

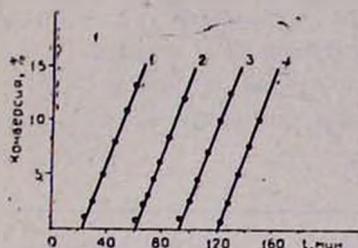


Рис. 1. Длительность индукционного периода эмульсионной полимеризации стирола при различных концентрациях ингибитора. Концентрация ингибитора: $1 \cdot 10^{-5}$; $2,5 \cdot 10^{-5}$; $4 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. $[ПК]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ОКА]_0 = 0,8$ г/100 г H_2O .

Таким образом, структурные изменения отражаются на величине энтропийного фактора (K^0) уравнения Аррениуса (табл. 1).

Таблица

Значения $K_{ин}$ при различных температурах и средние значения предэкспонента

$T, ^\circ C$	$K_{ин} \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$K^0 \cdot 10^{-12} \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
ОКА=3 г/100 мл H_2O , ПК=5·10 ⁻³ моль/л		
35	7,8	8,30
40	12,4	7,76
45	20,6	7,58
55	57,4	7,58
ОКА=0,5 г/100 мл H_2O , ПК=5·10 ⁻³ моль/л		
37	60,6	52,0
40	64,3	41,7
45	114,5	42,6
50	184,0	45,0

Аналогичная закономерность получена и для зависимости общей скорости полимеризации от начальной концентрации ОКА (рис. 3). Эффективная энергия активации полимеризации в присутствии мицелл различной структуры равна 46 кДж/моль. Низкие значения $E_{эфф}$ и $E_{ин}$

обычно характерны для окислительно-восстановительных иницирующих систем. Однако следует отметить, что вычисленная величина $E_p - 1/2E_0$ (2 кДж/моль) отличается от известной в литературе величины для полимеризации стирола в гомогенных системах [7]. Таким образом, снижение общей энергии активации полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизированных ОКА, связано не только с низкой величиной $E_{ин}$.

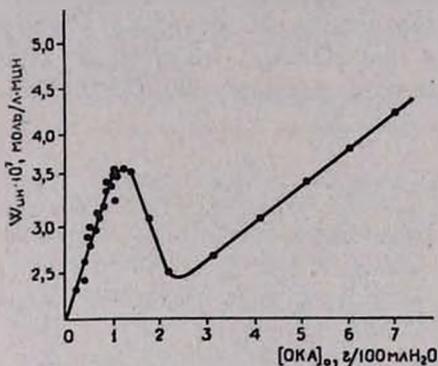


Рис. 2. Зависимость скорости иницирования $W_{ин} \cdot 10^7$ от $[ОКА]_0$. $[ПК]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 40^\circ$.

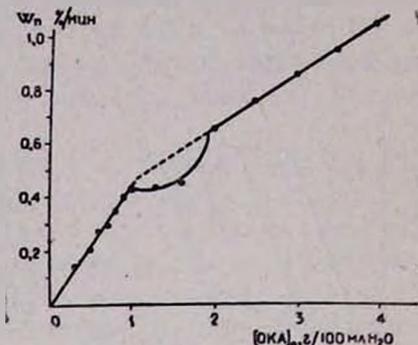


Рис. 3. Зависимость общей скорости эмульсионной полимеризации стирола от $[ОКА]_0 \cdot [ПК]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 40^\circ$.

Кроме влияния на акт иницирования, изменение структуры мицелл и их слоев может влиять и на другие элементарные акты полимеризации, о чем свидетельствует неполное соответствие между скоростями полимеризации и иницирования (рис. 2,3).

Это указывает на то, что строение мицелл (слоев эмульгатора) влияет не только на скорость генерации первичных радикалов, но и на другие элементарные акты, в частности, на акт роста цепи.

ՕՔՍԱՄԻՆ C-60 ԷՄՈՒԼԿԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԱՍԻՐՈՒԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Դ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՑԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ստիրոլի էմուլսիոն պոլիմերացումը օքսամին C-60 (ՕՔԱ) էմուլգատորի առկայությանը: Ցույց է տրված, որ $W_p = K_p [ՕՔԱ] [ԿՊ]$, որտեղ K_p ֆունկցիա է միցելների կառուցվածքից: Ցույց է տրված նաև, որ միցելների կառուցվածքի փոփոխությունը ազդում է հարուցման ակտի արագության հաստատունի էնտրոպիական ֆակտորի արժեքի վրա: Պոլիմերացման էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիայի ցածր արժեքը (11 կկալ/մոլ) պայմանավորված է ոչ միայն հարուցման ակտի ցածր ակտիվացման էներգիայով (21 կկալ/մոլ), այլ նաև այն բանով, որ պոլիմերման մյուս տարրական ակտերը նույնպես կարող են փոփոխվել միցելի կառուցվածքի փոփոխությունից:

SOME ASPECTS OF EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE STABILIZED WITH OXAMINE C-60

G. D. AKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

The emulsion polymerization of Styrene initiated with potassium persulphate (PP) has been studied in aqueous solutions of oxamine C-60 (OXA).

It has been established that $W_{in} = K_{in} [OXA][PP]$, where K_{in} is a function of the micelle structure.

The activation energy of the initiation step (21 *kcal/mole*) has been found to be independent of the micelle structure, however, the entropy factor actually is a function of the latter. The activation energy of the overall process is 11 *kcal/mole*. Probably not only the chain initiation rate, but the remaining elementary steps of polymerization also depend on $[OXA]_0$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Елисева, С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, А. В. Лебедев, Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 35.
2. Дж. Д. Налбандян, Г. Д. Акопян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 817 (1977).
3. Г. Д. Акопян, Тезисы докл. респ. конференции молодых ученых «Кинетика и механизм химических процессов», Ереван, 1977, стр. 49.
4. Г. Д. Акопян, Тезисы докл. респ. научно-технической конференции аспирантов общественной аспирантуры, Ереван, 1977, стр. 153.
5. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, ВМС, 16Б, 7 (1974).
6. А. Л. Бучаченко, А. В. Вассерман, Стабильные радикалы, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 376.
7. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, П. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров. Изд. «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 103.