

МЕСТО ГЕНЕРАЦИИ И ПОВЕДЕНИЕ РАСТУЩИХ РАДИКАЛОВ В СИСТЕМЕ СТИРОЛ—ВОДНЫЙ РАСТВОР ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

А. А. ОГАНЕСЯН, А. В. ГУКАСЯН, В. Г. БОЯДЖЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 XII 1984

Экспериментально установлено, что в системе стирол—водный раствор $K_2S_2O_8$ местом генерации, роста и агрегации полимерных радикалов является водная фаза. Диффузия как первичных, так и растущих радикалов в мономерную фазу не имеет места, и полимеризация там не протекает. Расчетом гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) установлена степень полимеризации, при которой происходят обрыв или агрегация растущих радикалов в водной фазе.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 6.

В работах [1, 2] установлена возможность синтеза безэмульгаторных полистирольных латексов в водномономерной механической смеси. Однако поведение исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции в таких гетерогенных системах во многом неясно. Не установлены также зоны протекания отдельных элементарных актов полимеризации. Эти обстоятельства пока не позволяют повысить скорость полимеризации и увеличить концентрацию полимера в конечном латексе. Одним из путей решения этих проблем может являться исследование массообмена между фазами и коллоидного поведения растущих радикалов в объеме этих фаз.

В настоящей работе исследовалась система стирол—0,2% раствор $K_2S_2O_8$ в статических условиях.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Схема установки, в которой исследовалась система, приведена на рис. 1. До начала эксперимента многократным замораживанием, вакуумированием, продуванием азотом и размораживанием система полностью освобождалась от кислорода. Водная фаза заливалась в ячейку и после установления рабочей температуры (50°) плавным поворотом колбы 2 на водную фазу осторожно (не возмущая поверхность) насаивался стирол. За процессами, протекающими в объеме водной фазы, следили измерением емкости двойного электрического слоя платинового электрода. Результаты измерений приведены на рис. 2 (кр. 2). Кривая 1 рис. 2 соответствует диффузии стирола в водную фазу в отсутствие полимеризации. Как видно из рис. 2, полимеризация начинается с самого начала соприкосновения фаз.

Эксперимент продолжался до превращения водной фазы в латекс (27 ч) после чего измерялась вязкость мономерной фазы. Она оказалась неизменной, что свидетельствует об отсутствии диффузии как первичных, так и растущих радикалов в мономерную фазу. Для объяснения

такого поведения растущих радикалов был проведен расчет значений их ГЛБ в зависимости от степени полимеризации. Расчет проводился по формуле Девиса [3].

$$\text{ГЛБ} = 7 + A - nB,$$

где A и B — ГЛБ KSO_4 группы и мономерного звена, соответственно, n — степень полимеризации. Значения A и B определены с помощью групповых чисел ГЛБ [4], $A \approx 40,7$; $B \approx 3,8$.

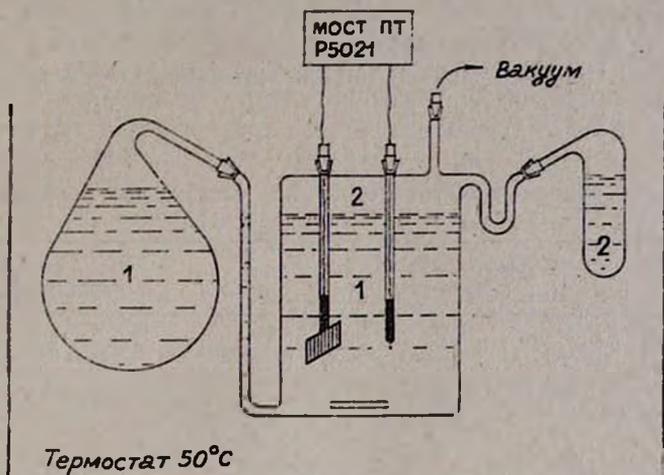


Рис. 1. Схема полимеризационной установки. 1 — водная фаза, 2 — мономерная фаза.

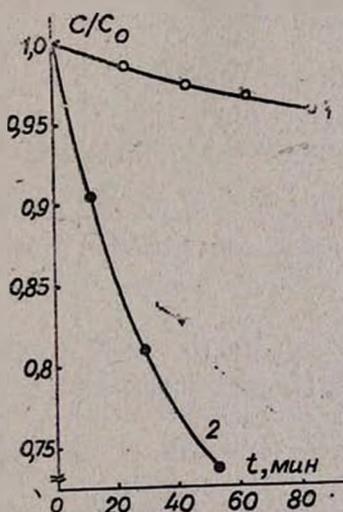


Рис. 2. Изменение относительной емкости C/C_0 двойного электрического слоя платинового электрода в водной фазе во времени: 1 — в отсутствие, 2 — в присутствии реакций полимеризации.

Результаты расчета представлены в таблице, там же приведены соответствующие расчетным значениям ГЛБ растворимости олигомеров в воде и мономерной фазе. Из данных таблицы следует, что по ходу роста цепи растут вероятность адсорбции растущих радикалов на межфазовой

границе стирол—вода и их попадание в мономерную фазу. Однако, т. к. этого не происходит, следует предположить, что либо обрыв цепи, либо агрегация олигомеров (наподобие ПАВ) протекают на очень ранней стадии роста ($n < 8$). Из данных таблицы следует также, что в результате квадратичного обрыва могут образовываться растворимые в воде олигомеры со степенью полимеризации 17—18 (из-за двух SO_4^- концевых групп), а поверхностная активность у таких олигомеров появится при более высоких значениях n . Полученные результаты можно отнести также к системе капли мономера—вода с радиусом капли порядка 10^{-7} см, т. к. в системе двух несмешивающихся жидкостей влияние размера дисперсных частиц на межфазовое натяжение сказывается при диаметре частиц $\ll 10^{-7}$ см [5].

Таблица

Изменение растворимости и коллоидных свойств олигомерных радикалов стирола в воде в процессе роста цепи

n	ГЛБ	Растворимость в воде [5]	Коллоидные свойства [5]
1	33,9	прозрачный раствор	не обладают или обладают слабой поверхностной активностью
2	40,1		
3	36,3		
7	21,1		
8	17,3	прозрачный или полупрозрачный	солюбилизатор эмульгатор типа масло/вода
9	13,5		
10	9,7	мутная устойчивая дисперсия	смачивающий агент
11	5,9	мутная неустойчивая дисперсия	
12	2,1	не диспергируется	эмульгатор типа вода/масло
13	1,7		
13	растворим в мономерной фазе		

ԱՃՈՂ ՌԱԳԻԿԱԼՆԵՐԻ ԱՌՍՋԱՑՄԱՆ ՏԵՂԸ ԵՎ ՎԱՐՔԸ ՍՏԻՐՈՂ—ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՈՒՋԱՍԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔ ԶԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Վ. Գ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Փորձնականորեն հաստատված է, որ ստիրոլ—կալիումի պերսուլֆատի ջրային լուծույթ սիստեմում պոլիմերային ռադիկալների առաջացումը, աճը և խմբավորումն ընթանում է ջրային ֆազում: Ինչպես առաջնային, այնպես էլ աճող ռադիկալները չեն դիֆուզիվում մոնոմերային ֆազ և այնտեղ պոլիմերացման ռեակցիաներ չեն ընթանում: Հիդրոֆիլ-լիպոֆիլային բալանսի հաշվարկով ողողված է պոլիմերացման այն աստիճանը, որի դեպքում ընթանում է ջրային ֆազում աճող ռադիկալների խզումը կամ խմբավորումը:

SITE AND BEHAVIOUR OF GROWING RADICAL FORMATION IN STYRENE-AQUEOUS SOLUTIONS OF POTASSIUM PERSULFATE SYSTEMS

A. A. HOVHANESSIAN, A. V. GHUKASSIAN, V. G. BOYAJIAN
and S. G. MATSOYAN

It has been established experimentally that the polymer radical formation, growth and aggregation in the title systems proceeds in the aqueous phase. Both primary and growing radicals do not diffuse into the monomer phase and no polymerization reactions occur there.

The polymerization degree, in which breaking or aggregation of radicals growing in the aqueous phase proceeds, has been determined by means of hydrophilic-lyophilic balance calculations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Kotera, K. Furusawa, J. Tokeda, Koll-Ztschr. u Ztschr. Polymere, 239, 677 (1970).
2. A. Kotera, K. Furusawa, K. Kudo, Koll-Ztschr. u Ztschr. Polymere, 240, 837 (1970).
3. Ю. Г. Фролов, Курс коллоидной химии, Изд. «Химия», М., 1982, стр. 292.
4. А. Адансон, Физическая химия поверхностей, Изд. «Мир», М., 1979, стр. 402.
5. R. C. Tolman, J. Chem. Phys., 17, 333 (1949).

Армянский химический журнал, т. 38, № 5, стр. 325—326 (1985 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.18+128.183

АДСОРБЦИЯ СТИРОЛА НА ПОВЕРХНОСТЯХ SiO₂ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

О. А. КАМАЛЯН, А. В. МУШЕГЯН и Г. Г. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 IV 1984

Ранее на примере адсорбции и каталитических превращений ацетиленовых спиртов нами было показано, что частично дегидроксилированные особоочистые силикагели (ОСЧС) проявляют определенную каталитическую активность [1]. В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты ИК спектроскопических и калориметрических исследований адсорбции стирола (Ст) на поверхности ОСЧС, имеющих примерно одинаковый катионный состав (Fe, Mg, Al, Na, Ca, Ti не более 10^{-3} — 10^{-4} вес. %) и следующие значения удельных поверхностей: 1—70, 2—100, 3—400, 4—200 м²/г.

Адсорбция проводилась при комнатной температуре из газовой фазы (насыщенные пары Ст) после предварительного термовакuumирования образцов (10^{-4} торр, 773К) в течение 2 ч. Методики ИК спектроскопических и калориметрических исследований приведены в [2].