

THE INFLUENCE OF WATER ON THE RADICAL POLYMERIZATION KINETICS OF N,N-DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE IN ALCOHOLIC SOLUTIONS

R. V. EGHOYAN, V. V. GRIGORIAN and V. H. DANIELIAN

The influence of water on the kinetic and macromolecular parameters of the radical polymerization of dimethylaminoethylmethacrylate in methanol and *n*-butanol under homogeneous conditions has been studied.

It has been shown that in both solutions the presence of water increases the polymerization rate, as well as the characteristic viscosity of the obtained polymer. According to investigations carried out in the region of non-stationary kinetics possibly the mentioned effects are conditioned by a decrease in the rate constant of the chain breaking elementary act and by an increase in the viscosity of polymerisation medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 2, с. 93.
2. Егоян Р. В., Галстян Л. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 520.
3. Егоян Р. В., Григорян В. В., Сафарян Г. Э. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 10, с. 611.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 711—716 (1986 г.)

УДК 641.64.182.4/6

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ, НАСЫЩЕННОМ СТИРОЛОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1986

С помощью электронно-микроскопических исследований безэмульгаторных латексов, полученных при полимеризации стирола в двухфазной статической системе мономер—водный раствор персульфата калия, установлены два различных по диаметру набора дисперсных частиц полимера. Сделано предположение, что образование мелких частиц обусловлено фазообразованием из низкомолекулярных продуктов радикальных реакций. Для описания процесса фазообразования применена теория критической концентрации мицеллообразования.

Рис. 1, библиографических ссылок 6.

В работах [1, 2] показано, что при полимеризации стирола в статической системе мономер—водный раствор персульфата калия граница раздела фаз становится зоной генерации дисперсной полимерной фазы (ДПФ) [1], а радикальные реакции, протекающие в водной фазе (ВФ), приводят к накоплению в ней низкомолекулярных продуктов [2]. Можно было ожидать, что по истечении определенного времени

ВФ может стать пересыщенной относительно какого-либо из этих продуктов и в системе начнется образование новой фазы. К такому выводу приводят электронно-микроскопические снимки полученных латексов (рис.), на которых явно видны два набора частиц.

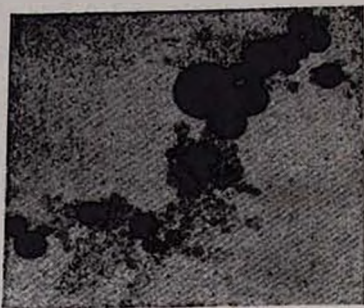


Рис. Безэмульгаторные латексные частоты.

Очевидно, что началу фазообразования в ВФ должен предшествовать индукционный период τ_1 , необходимый для достижения в системе условия:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{дф}} - \mu_{\text{вф}} \leq 0, \quad (1)$$

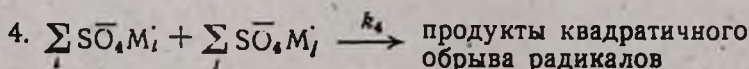
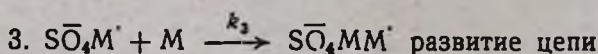
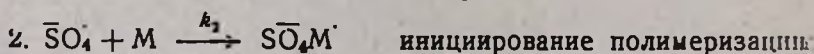
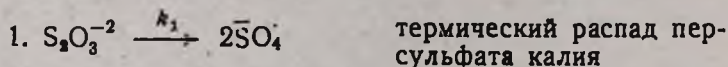
где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов молекулы данного компонента в собственной фазе и в водном растворе.

Как показано в [1], попаданию в ВФ полимерно-мономерных частиц, генерированных на границе раздела фаз, также предшествует определенный индукционный период (τ_2), обусловленный достижением в системе условия:

$$\rho_{\text{ч}} > \rho_{\text{вф}},$$

где $\rho_{\text{ч}}$, $\rho_{\text{вф}}$ — плотности дисперсной частицы и ВФ, соответственно. При $\tau_1 > \tau_2$ возможность генерации новых частиц из продуктов радикальных реакций в воде, помимо других факторов, будет зависеть от числа и поверхностной структуры уже имеющихся в ВФ частиц (от скорости адсорбции фазообразующих молекул на поверхности частиц [3]). Если за период проведения полимеризации (τ_3) не будет достигнуто условие (1), то частицы дисперсной фазы будут образовываться только в пограничном слое гетерогенной системы.

Для оценки τ_1 рассмотрим элементарные акты радикальных реакций в воде, приводящие к образованию олигомеров:



где $i = 0, 1, 2$; $j = 0, 1, 2$. М — молекула стирола (индекс показывает число мономерных звеньев в олигомере).

Ограничение роста цепи на стадии образования димерного радикала диктуется из значений растворимости стирола в воде (M_0) и констант элементарных актов полимеризации. При 50° : $k_2 = 3,8 \cdot 10^3$, $k_3 = 7 \cdot 10^7$, $M_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ [3], $k_1 = 10^{-6}$ с⁻¹ [4] и при концен-

трации персульфата (J) в воде $2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ для числа мономерных звеньев в олигомерной молекуле получим:

$$\bar{m} = \frac{k_2 M_0}{(k_1 k_4 J)^{0.5}} \simeq 1,3 \quad (2)$$

Известно, что наличие в углеводородной цепи молекулы ПАВ бензольного кольца равносильно примерно 3,5 метиленовых групп [5], что дает основание рассматривать продукты реакции 4 как мицеллообразующие вещества, а фазообразование из них — с помощью теории ККМ [5], согласно которой:

$$\ln P_m^0 = -\frac{m\omega}{kT} - K_1 \ln C_i + K, \quad (3)$$

где P_m^0 — растворимость в воде ПАВ, содержащего в молекуле m мономерных звеньев; ω — изменение энергии когезии при переходе мономерного звена из углеводородной среды в водную; K_1 — экспериментально найденная константа, принимающая в зависимости от числа ионных групп в молекуле ПАВ (1 или 2) значения $\sim 0,5$ и 1, соответственно [5]; C_i — число молей противоионов в системе (в данном случае ионов калия); $C_i = 2j$ (пренебрегается распавшаяся часть инициатора). Значение константы K можно определить из условий $m = 0$, $C_i = P_0^0$,

$$K = (1 + K_1) \ln P_0^0, \quad (3a)$$

P_0^0 — можно считать растворимостью в воде соли, химическая структура которой сходна со структурой концевой группы молекулы ПАВ (можно принять, что P_0^0 примерно равна растворимости в воде KHSO_4).

Время достижения в системе условия $\Delta\mu = 0$ определяется из уравнения скорости образования олигомерных молекул. Из условия стационарности радикальных цепных реакций следует:

$$\frac{d\bar{P}_m}{dt} = k_1 J \quad (4)$$

$\bar{P}_m$ — усредненная по m концентрация олигомерных молекул.

При пренебрежении расходом персульфата калия интегрирование (4) при граничных условиях $t = 0$, $\bar{P}_m = 0$ для τ_1 дает следующее выражение:

$$\tau_1 = \frac{\bar{P}_m^0}{k_1 J} \quad (5)$$

Подставляя (2) и (3a) в (3), а (3) в (5) для $\ln \tau_1$, получим:

$$\ln \tau_1 = -\frac{K_1 M_0 \omega}{(k_1 k_4 J)^{0.5} kT} + (1 + K_1) \ln \frac{P_0^0}{J} - \ln k_1 - K_1 \ln 2 \quad (6)$$

Уравнение (6) содержит параметры, зависящие от природы мономера (k_3 , k_4 , ω , M_0). Оно описывает также зависимость τ_1 от кон-

центрации инициатора и мономера (при полимеризации в отсутствие мономерной фазы, M_0 — заданная концентрация мономера в воде). Подставляя в (6) численные значения констант элементарных актов полимеризации и P_n^0 при данной температуре, можно оценить вероятность образования новой фазы как в начальной стадии полимеризации (τ_1/τ_2), так и за весь период проведения процесса (τ_1/τ_2).

Однако сильная зависимость τ_1 от m требует для проведения расчетов не использования средних значений $\bar{P}_m$, а определения статистических долей олигомеров, содержащих хотя бы от одного до четырех мономерных звеньев. Эту задачу можно решить, используя функцию распределения растущих радикалов [6]:

$$n_m = \alpha^{m-1} (1 - \alpha) \cdot n, \quad (7)$$

где n_m — стационарная концентрация растущих радикалов, содержащих m мономерных звеньев, n — стационарная концентрация всех радикалов

$$\alpha = \frac{k_3 M_0}{k_3 M_0 + (k_1 k_4 J)^{0.5}}$$

При 50° и $J = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ $\alpha = 0,55$ и доли радикалов (γ_m), содержащих от 1 до 4 мономерных звеньев, равны: $\gamma_1 = 0,45$; $\gamma_2 = 0,25$; $\gamma_3 = 0,14$; $\gamma_4 = 0,07$. Учитывая, что квадратичный обрыв стирольных радикалов преимущественно протекает путем их рекомбинации [6], для скорости образования олигомеров, содержащих от 2 до 4 мономерных звеньев, можно написать:

$$\begin{aligned} \frac{dP_2}{dt} &= k_4 \gamma_1^2 n^2 = \gamma_1^2 k_1 J \approx 0,2 k_1 J \\ \frac{dP_3}{dt} &= \gamma_1 \gamma_2 k_1 J \approx 0,11 k_1 J \\ \frac{dP_4}{dt} &= (\gamma_2^2 + \gamma_1 \gamma_3) k_1 J \approx 0,12 k_1 J \end{aligned} \quad (8)$$

Уравнения (8) позволяют для определения τ_1 с точностью коэффициента вместо уравнения (6) написать:

$$\ln \tau_1 = - \frac{m\omega}{kT} - 2 \ln J - \ln k_1 - \ln 0,2 \quad (9)$$

$\omega \approx 5,5 kT$ (ω — для одной метильной группы порядка kT [5]), P_0^0 — порядка 1 моль/дм³. Подставляя эти значения в (9), для τ_1 получим:

$$m = 1, \tau_1 \approx 5 \cdot 10^7, m = 2, \tau_1 \approx 2 \cdot 10^5, m = 3, \tau_1 \approx 8 \cdot 10^3, m = 4, \tau_1 \approx 3 \text{ с.}$$

Экспериментально наблюдаемое помутнение ВФ начинается примерно за 10^4 с, а процесс полимеризации длится более 3 суток (до превращения мономерной фазы в вязкий раствор полимера). Полученные расчетные значения τ_1 для $m=3$ и 4 указывают на реальность агрега-

ции олигомерных молекул уже в начальной стадии полимеризации и тем самым на наличие, по крайней мере, двух различных механизмов генерации дисперсной полимерной фазы в двухфазной системе стирол—водный раствор персульфата калия.

Следует напомнить, что из-за малой концентрации стирола в воде с большой вероятностью возможно взаимодействие первичных ион-радикалов с молекулами воды, в результате чего инициирование полимерных радикалов будет осуществляться также с помощью OH радикалов [2]. Однако, если допустить, что из $100 \overline{\text{SO}}_4$ ион-радикалов хотя бы 1 взаимодействует с мономерной молекулой, то τ_1 достигает порядка $3 \cdot 10^3 \text{ с}$ ($m = 4$, $\tau_1 = 3 \text{ с}$), и возможность образования агрегатов из олигомеров остается в силе ($\tau_1/\tau_2 = 0,3$).

Полимеризация проводилась в статическом режиме в двухфазной системе стирол—вода ($T = 50^\circ$, $I = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$). Латекс отделялся от мономерной фазы по истечении 3 суток. Электронно-микроскопические снимки были сняты на электронном микроскопе «TESLA BS 242E», после выдержки латекса в течение 7 суток.

τ_2 определялось с помощью измерения оптической плотности ВФ на спектрофотометре СФ-26 [1].

ՍՏԻՐՈԼՈՎ ՀԱԳԵՑՎԱԾ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՈՒՄ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՎ ՆՈՐ ՖԱԶԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Հ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ, Ա. Վ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Էլեկտրոնամիկրոսկոպիական հետազոտությամբ պարզված է, որ երկֆազ անշարժ մոնոմեր— $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ջրային լուծույթ համակարգում ստացված պոլիստիրոլի էմուլզատոր չպարունակող լատեքսային մասնիկներն ըստ տրամագծի կազմում են երկու համախումբ: Արված է ենթադրությունը, ըստ որի մանր մասնիկների առաջացումը պայմանավորված է ֆազազոյացմամբ ի հաշիվ առդիկալային ռեակցիայից առաջացած ցածրամոլեկուլյար նյութերի:

Ցաղագոյացման պրոցեսը նկարագրվում է միցելագոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիայի տեսությամբ:

ON THE POSSIBILITY OF THE FORMATION OF A NEW PHASE DURING RADICAL REACTIONS IN AQUEOUS POTASSIUM PERSULPHATE SOLUTIONS SATURATED WITH STYRENE

V. H. BOYAJIAN, A. V. GHOUKASSIAN and A. A. HOVHANESSIAN

Two varieties of dispersed polymer particles differing in their diameters have been found by means of electron microscopic investigations of emulsion-free latexes obtained in the polymerization of styrene in a two-phase static system of monomer-aqueous potassium persulphate solution. It has been suggested that the formation of tiny particles is due to a phase formation from lowmolecular products formed in radical reactions. The theory of critical concentration of micelle formation has been applied to described the phaseformation process.

1. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Айрапетян К. С. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 3, с. 190.
2. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Айрапетян К. С., Киноян Ф. С. — ДАН Арм. ССР, 1986, т. 82, № 3, с. 134.
3. Hansen F. K., Ugelstad J. — J. Polym. Sci., Polym. chem. Ed., 1978, vol. 16, p. 1953—1979.
4. Koltoff J. M., Miller J. K. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 3055.
5. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. — Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., Мир., 1966, 320 с
6. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, 300 с

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 716—719 (1986 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1+541.12

К ТЕРМОДИНАМИКЕ КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ и НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 V 1984

В работе показан метод применения линейнонеравновесного уравнения термодинамики к макроскопическим химическим системам, состоящим из большого числа атомных ядер ($Z_1 > 1$) и электронов ($N_1 \geq 1$):

$$d_i S = T dS - T d_e S = -d(U - TS + pV) - S' dT + V dp - \delta A^*, \quad (1)$$

где U , V , P , S , T — соответственно внутренняя энергия, объем, давление, энтропия, термодинамическая температура.

Величина в скобках представляет энергию Гиббса:

$$G = U - TS + PV = F + PV = H - TS, \quad (2)$$

где H и F — энтальпия и свободная энергия термосистемы.

Известно, что

$$U(S, V, \xi), \quad H(S, P, \xi), \quad F(T, V, \xi), \quad G(T, P, \xi). \quad (3)$$

Подставив полные дифференциалы этих функций термосистемы в (1), получим: