

ВЛИЯНИЕ БЕНЗИЛДЕЦИЛАМИНА НА КИНЕТИКУ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Дж. Д. ГРИГОРЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, Н. М. БЕПЛЕРЯН,
А. В. БАБАХАНИЯН и В. О. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна

Поступило 7 1 1986

Изучено влияние маслорастворимого бензилдециламина на кинетику эмульсионной полимеризации стирола. Показано, что бензилдециламин практически не влияет на акт иницирования. С увеличением его концентрации скорость процесса и средняя молекулярная масса полистирола уменьшаются. Это, по-видимому, связано с участием бензилдециламина в актах передачи цепи, а также с влиянием на свойства адсорбционных слоев, имеющих на полимерно-мономерных частицах и капельках мономера, стабилизированного эмульгатором.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 10.

Амины с персульфатами применяются как иницирующая система при эмульсионной полимеризации (ЭП) [1, 2]. В зависимости от природы амина они могут распределяться между различными зонами эмульсионной системы (между водной фазой, капельками мономера, адсорбционными слоями, имеющимися на капельках мономера). Это обстоятельство может иметь существенное влияние на скорость бимолекулярной реакции между персульфатом и амином.

В данной работе нами изучено влияние бензилдециламина (БДА) ($C_6H_5CH_2NHC_{10}H_{21}$) на иницирующую способность персульфата калия (ПК) и кинетические закономерности ЭП стирола. Эмульгатор—алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (E-30), соотношение фаз вода : стирол = 2 : 1. Скорость иницирования ЭП стирола определялась методом ингибирования [3] с применением азотокислого стабильного радикала (RNO). Подробности очистки стирола, ПК и метода проведения опытов описаны в [4]. Средняя молекулярная масса (СММ) полистирола определяется вискозиметрически при 30° в бензоле [5], а межфазное натяжение—методом максимального давления в пузырьке на приборе Ребиндера [6].

БДА синтезировали взаимодействием децилбромида с 5-кратным избытком бензиламина. Полученный амин был выделен известным методом и очищен перегонкой в вакууме. Он практически не растворяется в воде. Его вводили в систему со стиролом и, следовательно, амин находится в капельках стирола. Естественно ожидать, что при проникновении ПК в капельки стирола или в дальнейшем в образовавшиеся полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) будет протекать химическое взаимодействие между ПК и амином, что скажется на кинетике ЭП стирола вообще и на акте иницирования в частности. Кинетические кривые ЭП стирола в зависимости от концентрации БДА приведены на рис. 1.

Из данных рис. 1 и табл. 1 следует, что с увеличением концентрации БДА скорость полимеризации стирола и СММ полистирола уменьшаются. Эти закономерности практически не изменяются в присутствии второго амина—водорастворимого триэтаноламина (ТЭоЛА) (табл. 1). При сравнении наших экспериментальных данных с литературными [7] замечаем, что порядки по эмульгатору и ПК в присутствии БДА также не меняются (рис. 2), и скорость ЭП выражается уравнением:

$$W = k [\text{Эм}]^{0,55 \pm 0,05} \cdot [\text{ПК}]^{0,45 \pm 0,05} \cdot \frac{a}{b + [A]}, \quad (1)$$

где $[A]$ — концентрация амина, a и b — константы.

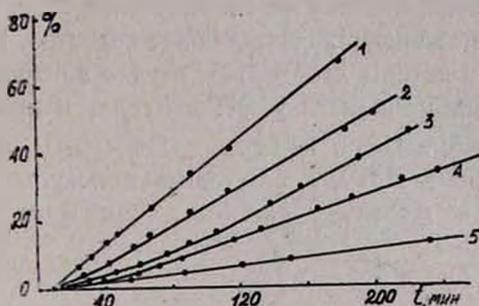


Рис. 1. Кинетические кривые ЭП стирола в зависимости от концентрации БДА при $t=40^\circ$, $[\text{ПК}]=1,37 \cdot 10^{-3}$, $[\text{E-30}]=6,37 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1 — 0,0, 2 — 0,18, 3 — 0,92, 4 — 1,84, 5 — 3,70 моль/л.

Таблица 1

Влияние концентрации БДА на скорость ЭП стирола и на СММ полистирола в отсутствие (1) и в присутствии ТЭоЛА (2).

$[\text{ТЭоЛА}]=0,025$, $[\text{ПК}]=1,7 \cdot 10^{-3}$, $[\text{E-30}]=6,37 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $t=40^\circ$ (1) и 30° (2)

$C \cdot 10^2$, моль/л	W , %/мин	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$	$C \cdot 10^2$, моль/л	W , %/мин	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$
1			2		
0	0,37	26,0	0	1,06	6,1
0,60	0,28	11,0	1,50	0,95	5,1
3,07	0,25	9,0	3,07	0,90	4,5
6,14	0,16	7,0	4,90	0,87	2,8
12,28	0,06	—	15,10	0,59	2,0
—	—	—	24,53	0,55	0,9

Как следует из данных табл. 2, БДА поверхностно-активен и совместно с молекулами (или ионами) Е-30 может участвовать в образовании адсорбционного слоя на капельках стирола. По-видимому, этим обусловлено наступление независимости скорости ЭП от концентрации Е-30 при его более низких концентрациях (рис. 2).

С целью выяснения механизма действия БДА на суммарную скорость полимеризации естественно начать изучение его действия, в пер-

вую очередь, на акт иницирования. Из рис. 3 следует, что скорость иницирования описывается уравнением

$$W_i = k_i [\text{ПК}] \quad (2)$$

Таким образом, БДА не участвует в акте иницирования. Дополнительным доводом в пользу этого заключения является независимость E_i от БДА и значение K_i . E_i , равное 135 ± 2 кДж/моль, что совпадает со значением E гомолиза ПК в воде, и не меняется константа скорости иницирования $K_i = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ при $t = 40^\circ$ [8]. Здесь могут быть две альтернативы: либо БДА не реагирует с ПК, что мало вероятно, т. к. многие вторичные амины окисляются ПК, либо ПК и БДА находятся в разных фазах, поэтому их столкновение мало вероятно. По нашему мнению, второе предположение более вероятно. К подобному заключению пришли и авторы работы [9], изучая влияние маслорастворимого дифениламина на кинетику ЭП стирола. Вышеизложенное приводит к следующему выводу: во-первых, ионы $S_2O_8^{2-}$ «не входят» в капельки стирола или в ПМЧ, и во-вторых, молекулы БДА из капелек стирола или ПМЧ не диффундируют в водную фазу.

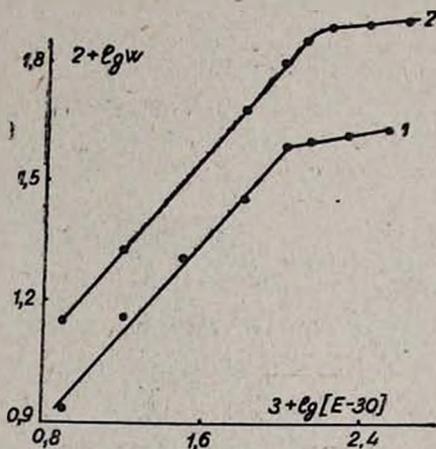


Рис. 2. Зависимость $\lg W$ от $\lg [E-30]$ в отсутствие (2) и в присутствии (1) БДА.

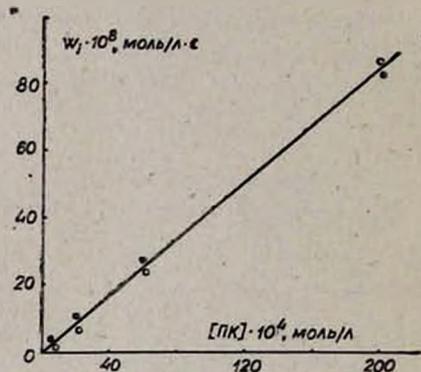
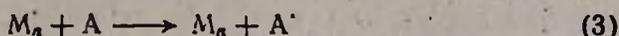


Рис. 3. Зависимость W_i от $[ПК]$ в отсутствие (x) и в присутствии (●) БДА.

Таблица 2
Влияние БДА на межфазное натяжение на границе раздела фаз вода/стирол (σ_1) и 2% водный раствор Е-30/стирол (σ_2) при $t = 25^\circ$

$C_{\text{БДА}}, \text{ моль/л}$	σ_1	σ_2
0,0	31,0	4,2
0,2	26,3	6,3
0,6	24,8	9,4

Отсутствие литературных данных о влиянии вторичных аминов на рост цепи дает нам основание утверждать, что БДА не влияет на скорость акта роста цепи. Однако они влияют на СММ и являются передатчиками [5]:



Аминные радикалы не способны реиницировать процесс [7], но могут участвовать в акте обрыва цепи.



Таким образом, (3) можно считать деградационной передачей цепи, чем и объясняется уменьшение скорости реакции и СММ полистирола с увеличением [БДА] (рис. 1, табл. 1).

При рассмотрении механизма действия БДА на кинетику ЭП стирола необходимо учитывать и тот факт, что он поверхностно-активен и, следовательно, может входить в состав адсорбционных слоев. Как известно [10], эмульсию типа М/В лучше стабилизируют те ПАВ, которые растворяются в обеих фазах и уменьшают межфазное натяжение. Следовательно, стабилизирующее действие БДА хуже, чем у Е-30. Из сказанного следует, что присутствие БДА приведет к образованию более крупных частичек (капелек стирола, ПМЧ) и скорость ЭП уменьшится.

Таким образом, механизм действия БДА на кинетику ЭП стирола обусловлен как его участием в элементарных актах передачи и обрыва полимерной цепи, так и его влиянием на коллоидно-химические свойства полимеризующейся системы в целом.

ԲԵՆԶԻԼԴԵԿԻԼԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՍՏԻՐՈԼԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ջ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է յուղալուծ բենզիլդեցիլամինի ազդեցությունը ստիրոլի էմուլսիոն պոլիմերացման կինետիկայի վրա: Ցույց է տրված, որ բենզիլդեցիլամինը գործնականորեն չի ազդում հարուցման փուլի վրա: Նրա կոնցենտրացիայի մեծացումից պրոցեսի արագությունը և պոլիստիրոլի միջին մոլեկուլային զանգվածը փոքրանում են: Հավանաբար դա պայմանավորված է բենզիլդեցիլամինի մասնակցությամբ փոխանցման և հատման փուլերին, ինչպես նաև նրա ազդեցությամբ պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկների և մոնոմերի կաթիլների վրա գտնվող էմուլգատորի ազտորեցիոն շերտի հատկության վրա:

THE INFLUENCE OF BENZYLDECYLAMINE ON THE KINETICS OF STYRENE EMULSION POLYMERIZATION INITIATED WITH POTASSIUM PERSULFATE

J. D. GRIGORIAN, R. S. HARUTYUNIAN, N. M. BEYLERIAN, A. V. BABAKHANIAN and V. H. BABAYAN

The influence of slightly water soluble substance-benzyldecylamine (BDA) on styrene emulsion polymerization kinetics has been studied.

It has been shown that BDA practically does not influence on the rate of the initiation step. With an increase of its initial concentration, the over-all rate, as well as the mean polymerization degree diminish. Probably it is due to participation of BDA in the termination and chain transfer reactions, as well as to its influence on the properties of the adsorption layers of emulsifier, being present on the polymer-monomer particles and monomer droplets.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Дж. Д., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — ВМС, 1978, т. 20Б, № 12, с. 888.
2. Синтетический каучук. Под ред. И. В. Гармонова. Л., Химия, 1976, с. 137.
3. Берлин А. А., Вольфсон С. М. — Кинетический метод в синтезе полимеров. М., Химия, 1973, с. 70.
4. Бейлерян Н. М., Григорян Дж. Д. — ВМС, 1974, т. 26 Б, № 7, с. 540.
5. Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 10, с. 842.
6. Айвазов Б. В. — Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., Высшая школа, 1973, с. 19.
7. Елисева В. И. — Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980.
8. Бейлерян Н. М. — Системы амин-перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации — Автореферат диссертация на соиск. уч. степени доктора хим. наук, Ереван, 1974.
9. Бейлерян Н. М., Акопян Г. Д. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 904.
10. Эмульсии. Под ред. Ф. Шермана. Л., Химия, 1972.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 246—249 (1987 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127.542.98.546.654

ПАРОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТОНА МЕТОДОМ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН и **А. Б. НАЛБАНДЯН**

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 I 1986

Изучение гидрогенизации соединений с карбонильной группой (в частности, ацетона) представляет существенный интерес для получения ценных продуктов.

Избирательное превращение ацетона в изопропанол обычно осуществляется в жидкой фазе при высоких давлениях [1].

В работах [2, 3], применяя нанесенные металлические катализаторы, удалось осуществить каталитическое гидрирование ацетона в паровой фазе при атмосферном давлении.

В последнее время появились работы по изучению гидрогенизации различных соединений с применением в качестве катализаторов гидри-