ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.124/128+541.182.416

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЛАКТОНОВ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА. II. ИНИЦИАТОР – ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ

А. С. ХАЧАТРЯН, Дж. Д. ГРИГОРЯН, Р. С. АРУТЮНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 V 1996

Изучено влияние ненасыщенных лактонов (2-аллил-2-карбэтокси-4-бутенолид и 3-циано-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолид) на кинетику эмульсионной полимеризации стирола с применением в качестве инициатора персульфата калия. Показано, что с ростом концентрации лактонов скорость полимеризации и средние молекулярные массы полистирола уменьшаются. Установлено, что лактоны участвуют в стадиях роста и передачи цепи и не участвуют в стадии инициирования. Кинетические закономерности объясняются, учитывая возможности реакции, протекающие в водной среде.

Рис. 2, библ. ссылок 14.

Ранее нами были изучены кинетические закономерности эмульсионной полимеризации (ЭП) стирола в присутствии ненасыщенных лактонов (2-аллил-2-карбэтокси-4-бутенолид-АЛ и 3-циано-4,5,5-триметил-Δ^3-бутенолид-ЦЛ) с применением маслорастворимого инициатора – динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) [1].

Данная работа посвящена изучению кинетических закономерностей ЭП стирола в присутствии указанных лактонов, инициированного водорастворимым инициатором – персульфатом калия (ПК).

Кинетика ЭП стирола изучена методом дилатометрии [2], соотношение фаз вода:стирол = 2:1. Средние молекулярные массы (СММ) полистирола определены вискозиметрически, расчеты проводились по известной формуле [3]:

$$[\eta] = 1{,}23 \cdot 10^{-4} M^{0.74}$$

Спектральные исследования образцов полистирола проводились на спектрометре "UR-20".

В качестве эмульгатора применялся алкисульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (ПДСН), очищенный согласно [4]. Синтезированные и очищенные лактоны были предоставлены кафедрой органической химии ЕГУ. Стирол и ПК очищались согласно [2].

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что механизм действия лактонов на кинетику ЭП стирола во многом обусловлен природой инициатора. Как было установлено нами [1], в случае с ДАК с ростом концентрации лактонов скорость ЭП (W_n) и СММ полистирола проходят через максимум. Однако в случае ПК с увеличением концентрации изученных лактонов W_n и СММ уменьшаются (рис.1) и, начиная с концентрации лактона 2-3%, W_n и СММ изменяются незначительно. Математическая обработка кривых зависимости $W_n = f[L]$ приводит к следующей эмпирической зависимости:

$$W_n = W_{n_0} - \frac{a[L]}{[L] + b}, \qquad (1)$$

где для АЛ значения a и b соответственно равны 0,3 и 1,3, а для ЦЛ – 0,4 и 0,5.

Изучение зависимости W_n от концентрации ПК показало, что с увеличением концентрации ПК W_n увеличивается (рис.2). В случае ЦЛ, начиная с концентрации ПК 0,012 *моль/л*, W_n практически не изменятся. Подобная закономерность установлена в работе [2] (при ЭП стирола в присутствии аминов) и в [5] (при ЭП хлоропрена), что объясняется либо обрывом в водной фазе через первичные радикалы [2], либо насыщенностью адсорбционных слоев ПМЧ первичными радикалами [5]. Как следует из данных рис.2, в присутствии обоих типов лактонов порядок по ПК составляет ~0,5, что находится в полном соответствии с тео-

ретическими представлениями. Кинетическое уравнение $W_п$ имеет следующий вид:

$$W_п = K[ПФСН]^{0.5\pm0.05}[ПК]^{0.5\pm0.05}[C]-\frac{a[L]}{[L]+b}, \qquad (2)$$

где [С] – концентрация стирола.

Из температурной зависимости скорости ЭП определены Еэф и предэкспоненциальный множитель (А). В присутствии ЦЛ они соответственно равны 70 *кДж/моль* и $2{,}6\cdot10^{10}$ *моль/л·с*, а в присутствии АЛ – 71 *кДж/моль* и $4{,}9\cdot10^{10}$ *моль/ л·с* (в отсутствие лактонов $E_{эф}=71$ *кДж/моль*) и практически не зависит от природы лактонов.

Для объяснения полученных кинетических закономерностей были изучены некоторые стадии полимеризации.

В первую очередь нами изучена стадия инициирования, т.к. в литературе отсутствуют какие-либо данные о взаимодействии изученных нами лактонов с ПК. Влияние лактонов на стадию инициирования было изучено методом ингибиторов [6]. Кроме того, непосредственная реакция ЦЛ+ПК изучалась йодометрически. Было выяснено, что практически отсутствует биомолекулярная реакция ПК+лактон, т.е. изученные лактоны не влияют на стадию инициирования.

В молекулах лактонов имеются ненасыщенные связи и, естественно, они могут сополимеризоваться [7].

Из кинетических и спектроскопических исследований выяснено следующее: при полимеризации стирола в массе в присутствии лактонов последние практически не влияют на скорость процесса и на ММ полистирола, т.е. лактон практически не участвует в процессе полимеризации стирола в массе. Однако при ЭП картина иная. Исследования показали, что независимо от природы лактона в макромолекулах полистирола присутствует лактоновое кольцо. В случае АЛ двойная связь $CH=CH_2$ раскрыта (она имеет максимум поглощения при 1640 $см^{-1}$ и практически отсутствует в полистироле), а лактоновое кольцо сохраняется независимо от природы лактона.

Лактоны, как и любой компонент эмульсионной полимеризационной системы, распределяются в трех зонах: в водной фазе, поверхностном слое и объеме ПМЧ. Необходимо подчеркнуть, что растворимость лактонов в водной фазе, по сравнению с

растворимостью в мономерной фазе, мала. С увеличением растворимости лактона между этими тремя зонами практически одновременно устанавливается равновесие. Полученные нами экспериментальные данные позволяют заключить, что акт

$$M_n^{\bullet} + L_{сл} \rightarrow M_n L^{\bullet} \qquad (3)$$

($L_{сл}$ – молекулы лактона в поверхностном слое ПМЧ) протекает в поверхностном слое, который по своим свойствам отличается от мономерной фазы [8,9]. Как известно [9,10], с увеличением доли этого слоя в ПМЧ скорость полимеризации или окисления в эмульсиях увеличивается.

Из полученных экспериментальных данных вытекает также, что лактоны могут быть передатчиками полимерной цепи, т.к. они действуют на среднюю степень полимеризации ($\overline{P}$). Из зависимости $I/\overline{P}$ от соотношения [L]/[M] определены константы передачи цепи через молекулу лактона. Для ЦЛ она равна $5{,}0 \cdot 10^{-4}$, а для АЛ – $2{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Однако, как будет показано в дальнейшем, участие лактона в акте передачи цепи не является единственной причиной уменьшения СММ. Во всяком случае, W_n и СММ симбатно изменяются с ростом концентрации лактонов. Процесс передачи также протекает в поверхностном слое ПМЧ и, естественно, после насыщения этого слоя лактоном дальнейшее уменьшение СММ от роста концентрации лактона практически не должно наблюдаться, что подтверждается экспериментом (рис.1).

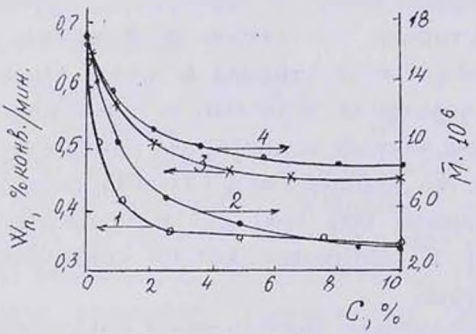

Рис.1. Зависимость скорости ЭП стирола (1,3) и СММ полистирола (2,4) от концентрации ЦЛ (1,2) и АЛ (3,4). [ПК] = 0,006 *моль/л*. T = 313°K.

Нами установленное различие в кинетике ЭП стирола, инициированной водо- и маслорастворимыми инициаторами, по-видимому, связано с различной природой инициатора. ДАК разлагается, в основном, в мономерной фазе, а ПК – в водной. В случае последнего следует учитывать реакции, которые могут протекать в водной фазе:

$$\text{ПК} \longrightarrow 2R^{\bullet}_{\text{о}} \qquad (4)$$

$$R^{\bullet}_{\text{о}} + C_{\text{в}} \xrightarrow{K_2} R^{\bullet} \qquad (5)$$

Поскольку лактоны обладают определенной растворимостью в воде, возможно протекание следующих реакций:

$$R^{\bullet}_{\text{о}} + L_{\text{в}} \xrightarrow{K_3} R_{\text{о}}L^{\bullet} \qquad (6)$$

$$R^{\bullet} + L_{\text{в}} \xrightarrow{K_4} RL^{\bullet} \qquad (7)$$

$C_{\text{в}}$ и $L_{\text{в}}$ – молекулы стирола и лактона, растворенные в воде.

В первом приближении предполагалось, что лактоновый радикал ($L^{\bullet}$) пассивен (из литературы известно [12,13], что радикалы в водной среде очень пассивны) и, входя в ПМЧ, участвуют только в актах обрыва полимерной цепи.

Гибель макрорадикалов в ПМЧ происходит в основном по квадратичному механизму (рис.2). Следовательно, учитывая и (7), имеем:

$$K_1[R^{\bullet}_{\text{о}}][C_{\text{в}}] - K_3[R^{\bullet}][L_{\text{в}}] - K_{\text{об}}[R^{\bullet}]^2 = 0, \qquad (8)$$

где $K_{\text{об}}$ – константа скорости обрыва в ПМЧ. $[R^{\bullet}_{\text{о}}]$ можно определить из следующего соотношения:

$$W_{\text{ин}} - K_1[R^{\bullet}][C_{\text{в}}] - K_2[R^{\bullet}_{\text{о}}][L_{\text{в}}] = 0. \qquad (9)$$

Из (8) и (9) получим:

$$[R^{\bullet}]_{\text{ст}} = \frac{-K_3[L_{\text{в}}] \pm \left\{(K_3[L_{\text{в}}])^2 + 4K_{\text{об}}\dfrac{K_1[C_{\text{в}}]W_{\text{ин}}}{K_1[C_{\text{в}}] + K_2[L_{\text{в}}]}\right\}^{1/2}}{2K_{\text{об}}} \qquad (10)$$

Из двух возможных значений $[R^{\bullet}]_{\text{ст}}$ рассмотрим случай, когда второе слагаемое положительно. Тогда очевидно, что при $[L] = 0$ $[R^{\bullet}]_{\text{ст}} = \left(\dfrac{W_{\text{ин}}}{K_{\text{об}}}\right)^{1/2}$. Так как концентрация стирола примерно на 2 порядка больше концентрации лактона, то лактон рассматривается в качестве добавки. Скорость ЭП пропорциональна $[R^{\bullet}]_{\text{ст}}$ и концентрации мономера (в данном случае стирола – С) [14], следовательно:

$$W_n = K_p[C]\left[\frac{\left\{(K_3[L_в])^2 + 4K_{об}\dfrac{K_1[C_в]W_{ин}}{K_1[C_в]+K_2[L_п]}\right\}^{1/2} - K_3[L_в]}{2K_{об}}\right] \quad (11)$$

Рассмотрены следующие частные случаи:

1. В отсутствие лактона ($[L_в]=0$), получим:

$$W_n = K_p[C](W_{ин} / K_{об})^{1/2} \quad (12)$$

2. В присутствии лактона. В этом случае с увеличением его концентрации W_n, согласно (11), уменьшится. Однако концентрация лактона в воде имеет предельное значение и, следовательно, начиная с этой концентрации "насыщения", дальнейшее изменение W_n должно быть незначительно, что и наблюдается экспериментально (рис.2). Ввиду того, что растворимость ЦЛ в воде больше, чем АЛ, то количество ЦЛ и его радикалов, участвующих в актах (6,7), больше по сравнению с АЛ, а значит и уменьшение W_n должно быть более значительно, что также соответствует нашим наблюдениям.

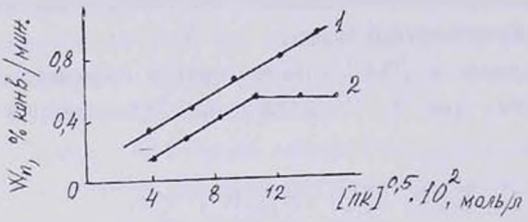

Рис.2. Зависимость скорости ЭП стирола от концентрации ПК в степени 0,5 в присутствии АЛ (1) и ЦЛ (2). [L] = 5%, T = 313°K.

ՍՏԻՐՈԼԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՎՐԱ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ: II. ՀԱՐՈՒՑԻՉ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ

Ա. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ջ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է չհագեցած լակտոնների (2–ալիլ–2–կարբէթօքսի–4–բուտենոլիդ և 3–ցիան–4,5,5–տրիմեթիլ–Δ^3–բուտենոլիդ) ազդեցությունը սուիրոլի էմուլսիոն պոլիմերման կինետիկայի վրա՝ որպես հարուցիչ օգտագործելով կալիումի պերսուլֆատը: Յույց է տրված, որ լակտոնների կոնցենտրացիայի աճին զուգընթաց փոքրանում են պոլիմերման արագությունը և պոլիստիրոլի միջին մոլեկուլային կանգվածը: Լակտոնները մասնակցում են շղթայի աճի և փոխանցման փուլերին

և չեն մասնակցում հարուցմանը: Կինետիկական օրինաչափությունները բացատրվում են, հաշվի առնելով այն հնարավոր ռեակցիաները, որոնք ընթանում են ջրային միջավայրում:

MECHANISM OF LACTIONS ON EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE. II. POTASSIUM PERSULFATE AS INITIATOR

A. S. KHACHATRIAN, G. D. GRIGORIAN, R. S. HAROUTIOUNIAN and N. M. BEYLERIAN

The influence jf unsaturated lactiones (2-allyl-2-carbotoxy-4-butenolide and 3-cyano-4,5,6-trimethil-Δ^1-butenolide) on styrene emulsion polymerization kinetics has been studied. Potassium persulfate has been used as initiator. It has been shown that with the increase of lactiones initial concentration both the polymerization rate and the mean molecular weight decrease. The lactones participate in the acts of chain growth and chain transfer, but do not participate in the inititation act. Kinetic regularities can be explained considering the reactions which take place in water phase.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хачатрян А.С., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* – Механизм действия лактонов при эмульсионной полимеризации стирола. II. Инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты. Рук. деп. в АрмНИИНТИ 25.12.1995.
2. *Бейлерян Н.М., Григорян Дж.Д.* – ВМС, 1974, №7, с.540.
3. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* – Справочник по химии полимеров. К., Наукова думка, 1971, с.117.
4. *Неволин Ф.В.* – ЖВХО, 1966, т.11, №4, с.445.
5. *Мелконян Л.Г.* – Арм. хим.ж., 1966, т.19, №5, с.338.
6. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* – Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965 с.274.
7. *Меликян Г.С.* – Исследования в области ненасыщенных γ-лактонов. Автореферат дисс.на соиск.уч.ст.канд.хим.наук, Ереван, 1972.
8. *Русанов А.И.* – Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., Химия, 1967, с.206, 367.
9. *Адамсон А.* – Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979, с.401.
10. *Арутюнян Р.С., Налбандян Дж.М., Бейлерян Н.М.* – Кин. и кат., 1985, т.26, №6, с.1475.
11. *Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М.* – Уч.зап. ЕГУ (естеств. науки), 1982, №2, с.79.
12. *Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К.* – Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М., Наука, 1973 с.167.
13. *Егоян Р.В.* – Свободно-радикальная полимеризация винилацетата в водно-органических бинарных растворителях. Автореферат дисс. на соиск. уч.ст.канд.хим.наук, Ереван, 1975.
14. *Smith W.V., Ewart R.H.* – J. Chem.Phys., 1948, v.16,№3, p.592 .