

УДК 541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. Бейлерян, М. С. Чобанян, член корреспондент АН Армянской ССР О. А. Чалтыкян

О наличии концентрации насыщения компонентов инициатора
 амин+персульфат при эмульсионной полимеризации стирола

(Представлено 10/X 1968)

Процесс инициирования радикальной полимеризации в водных эмульсиях протекает исключительно в слоях эмульгатора. При этом инициатор адсорбирован слоями мицелл (¹); следовательно, надо ожидать насыщения слоев инициатором, чем и объясняется независимость скорости полимеризации от концентрации инициатора после некоторой его концентрации. Интересно было проверить это представление при применении двухкомпонентного инициатора. Нами взята инициирующая система персульфат-триэтанолламин, которая, как было установлено ранее (²⁻⁴), является источником свободных радикалов при температурах значительно ниже температуры термического распада одного персульфата. Эта система впервые применена для изучения кинетики эмульсионной полимеризации стирола Бартоломе и Герренсом (²). Ими не упомянута природа эмульгатора. Только указано, что в качестве эмульгатора (Эм) взято неионогенное мыло. Ими не установлено наличие предельной скорости полимеризации в зависимости от начальных концентраций как персульфата (*P*), так и триэтанолламина (*A*). Кроме того, исходя из полученных ими кинетических данных для скорости полимеризации, они приходят к выводу, что процесс протекает по модели Смита и Эварта (⁵):

$$W_{\text{max}} = k_{\text{ip}} (\text{иниц.})^{0.5} (\text{Эм})^{0.6} \quad (1)$$

В опытах нами был применен пятикратно перекристаллизованный персульфат. Триэтанолламин марки „для хелатометрии“ дважды был перегнан при 2—3 мм рт. ст. в атмосфере чистого азота (содержание кислорода < 0,05 %). В качестве эмульгатора было взято анионоактивное мыло-мерзоплат натрия; вода-бидистиллят, полученная в инрексоме аппарате. После очистки стирол подвергался форполимеризации в инертной атмосфере и отгонялся над полимером. До вливания растворов в дилатометр вся система трижды обезгаживалась и промывалась чистым азотом. За скоростью полимеризации следили дилатометрически. Концентрации *P*, *A* и Эм рассчитаны на водную фа-

зу. Процесс доводился до 65—75% глубины. Кинетические данные хорошо воспроизводятся. При применении иницирующей системы $P + A$ нет индукционного периода.

Зависимость скорости полимеризации от начальных концентрация P и A изучалась при 30°С и $(Э.м)_0 = 2\%$ в большом интервале (P) и (A) . В одной серии опытов оставлялась постоянной начальная концентрация аммиака $(A)_0 = 0,0125$ моль/л, а $(P)_0 = (3,6 - 5000) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Во второй серии опытов — $(P)_0 = 0,001$ моль/л = const, а $(A)_0 = (20 + 8000) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Зависимость скорости полимеризации от начальных

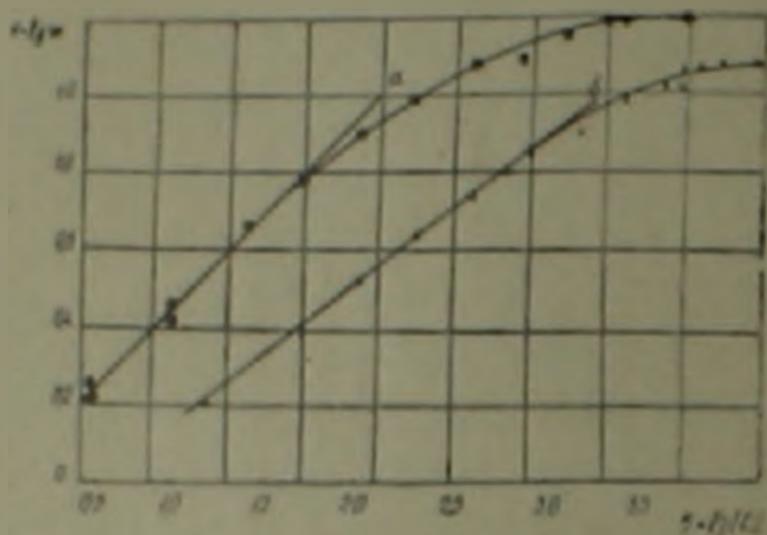


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от начальных концентраций персульфата (а) и триэтаноламина (б) в билогарифмических координатах

концентраций как P (кривая а), так и A (кривая б) изображена на рис. 1 в билогарифмических координатах. Из рис. 1 следует, что, по-первых,

$$W_{\text{полн}} \sim (P)_0^{0.5} (A)_0^{0.5} \text{ или } W_{\text{полн}} \sim (P)_0^{0.5} \frac{(A)_0}{\text{const} + (A)_0}$$

во-вторых, после некоторой концентрации P и A ($(P)_{\text{прек}} = 0,006$ моль/л, $(A)_{\text{прек}} = 0,008$ моль/л) скорость полимеризации мало меняется с изменением начальных концентраций P и A до полной ее независимости. Это можно было бы объяснить при помощи модели Л. Г. Мелконяна⁽¹⁾, что слои эмульгатора насыщаются компонентами инициатора, причем, на наш взгляд очень интересно то, что адсорбция одного компонента не мешает адсорбции другого. Аммиак больше адсорбируется, чем персульфат слоями мерзольта натрия. Это можно объяснить образованием водородных связей между водородами спиртовых групп триэтаноламина с отрицательно заряженной поверхностью мицелл.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора (выраженной в весовых процентах от водной фазы) изучалась при 30°С и $(P)_0 = 0,001$ и $(A)_0 = 0,006$ моль/л, т. е. при малых концентрациях компонентов иницирующей системы. Как следует из рис. 2, $W_{\text{полн}} \sim (Э.м)_0^{0.5}$. Следовательно

$$W_{\text{пол.ин}} = k_{\text{эф.}} (P)_0^{0.5} (\text{ЭМ})_0^{0.5} \frac{(A)_0}{\text{const} - (A)_0} \quad (2)$$

Это уравнение отличается от уравнения (1) и полностью совпадает с уравнением, выведенным Мелконяком (1):

$$W_{\text{пол.ин}} = k_{\text{эф.}} (\text{ЭМ})_0 \left(\frac{(\text{инициатор})_0}{(\text{ЭМ})_0 + (\text{инициатор})_0} \right)^{0.5} \quad (3)$$

что, при малых значениях концентраций водорастворимых инициаторов (как в нашем случае), переходит в

$$W_{\text{пол.ин}} = k_{\text{эф.}} (\text{ЭМ})_0^{0.5} (\text{иниц.})_0^{0.5} \quad (4)$$

где

$$k_{\text{эф.}} = k_p \left(\frac{k_{\text{ин.}}}{k_{\text{обр.}}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

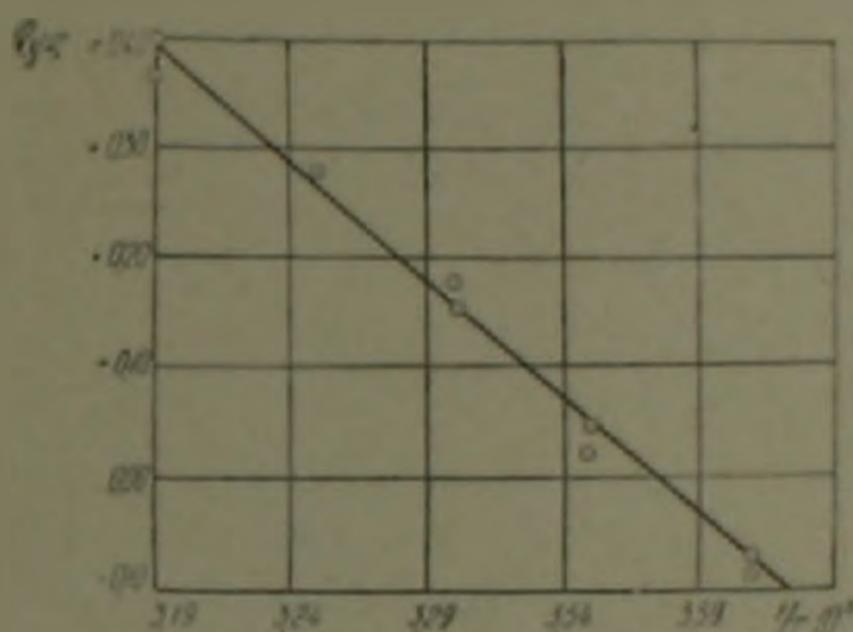


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора в билогарифмических координатах

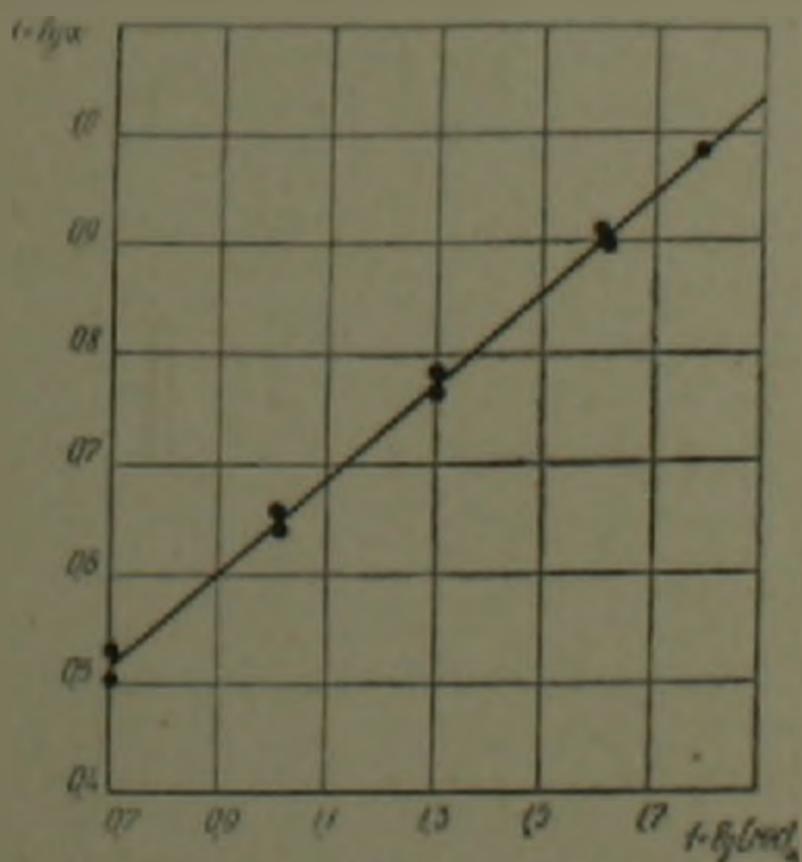


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от температуры в Аррениусовских координатах

В нашем случае картина осложняется тем, что кроме персульфата имеется еще триэтанолламин. Уравнения (2) и (3) указывают на наличие „предельных“ концентраций насыщения как для Р, так и для А.

Зависимость скорости полимеризации от температуры изучалась в интервале 20 + 40 С. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис. 3). Эффективная энергия активации оказалась равной 9,8 ккал/моль. Это значение почти на 8 ккал/моль меньше, чем значение, полученное при применении одного лишь персульфата. Этим и обусловлено положительное действие триэтанолламина.

Из (5) следует, что:

$$E_{эф} = 1/2 E_{иниц.} + (E_p - 1/2 E_{обр.}) \quad (6)$$

$E_{иниц.}$, определенная нами методом ингибирования, равна 6,5 ккал/м. Следовательно:

$$E_p - 1/2 E_{обр.} = E_{эф.} - 1/2 E_{иниц.} = 9,8 - 1/2 \cdot 6,5 = 6,6 \text{ ккал/моль,}$$

что находится в хорошем соответствии с данными Тобольского и Бейзала (7) (6,3 ккал/моль), а также Матесона (8) (6,5 ккал/моль), определенными для стирола в массе.

Ереванский государственный университет

Ն. Մ. ԿՅՅԻՆՅԱՆ, Մ. Ս. ԶՈՒՐԱՆՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ թղթակից-անդամ Հ. Հ. ԶԱՄԻԿՅԱՆ

Պերսուլֆատ + տրիէթանոլամին սիստեմով հաւուցված ստիրոլի էմուլսիոն պոլիմերման ընդհանուր ըստ հաւուցիչի բաղադրիչների հազեցման կոնցենտրացիայի առկայության մասին

Տույց է տրված, որ անիոնապատիվ էմուլգատորի ներկայությամբ ստիրոլի էմուլսիոն պոլիմերման համար որպես հաւուցիչ պերսուլֆատ + տրիէթանոլամին սիստեմը օգտագործելիս $[P]_0 \gg 0,008$ մոլ/լ և $[A]_0 \gg 0,008$ մոլ/լ պայմանների դեպքում պոլիմերման արագությունը առանձին է անկախ հաւուցիչի ելային կոնցենտրացիայից:

Ստիրոլը եղած պայմաններում պոլիմերիկ կինետիկ տվյալները չեն բավարարում Մմիթ-Լվարտի հավասարմանը: Փորձնական տվյալները բավարարում են Մեյրոնյանի հավասարմանը, ոչև արտածված է այն ենթադրությամբ, որ բոլոր էլեմենտար ակտերն ընթանում են էմուլգատորի շնորհիվ:

Չորսըստի էֆեկտիվ ակտիվացման (ներգիան 9,8 կկալ/մոլ է, այսինքն մոտ 8 կկալ/մոլ-ով ավելի պակաս քան միայն պերսուլֆատ օգտագործելու դեպքում, Ընդհանուր միջոցով հաշված հաւուցման ակտիվացման (ներգիան որոշելով հաշված է $(E_{գորգ} - 1/2 E_{առան})$ տարբերությունը, որը հավասար է 6,6 կկալ/մոլին): Այս թիվը չամասպատասխանում է ստիրոլի համար գոյություն ունեցող գրականական տվյալներին:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1 Ա. Գ. Մելկոյան. Автореферат докторской диссертации, Ереван, 1968. 2 Օ. Ա. Չալտյան, Մ. Մ. Բեյլերյան, Ա. Լ. Շամվելյան. ДАН Арм. ССР, т. 39, № 1 (1964). 3 Մ. Մ. Բեյլերյան, Ա. Լ. Շամվելյան, Օ. Ա. Չալտյան, Մ. Մ. Բեյլերյան, Арм. ան. թղթ., т. 20, № 12, 991 (1967). 4 Օ. Ա. Չալտյան, Ա. Լ. Շամվելյան, Մ. Մ. Բեյլերյան, Арм. ան. թղթ., т. 20, № 12, 991 (1967). 5 E. Bartholome, H. Gerrens, J. Elektrochemie, 61, 52 (1957). 6 R. H. Ewart, W. V. Smith, J. Chem. Phys. 16, 592 (1948). 7 A. V. Tobolsky, B. Baysal, J. Poly. Sci. 11, 471 (1953). 8 M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, J. Am. Chem. Soc. 73, 1710 (1951).