

УДК 641.64.182.4/6

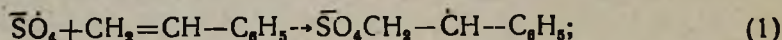
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. Оганесян, К. С. Айрапетян, А. В. Гукасян, Ф. С. Киноян

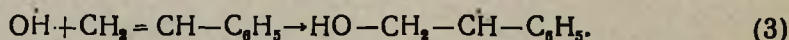
О химизме реакции иницирования мономерных радикалов
 в водном растворе персульфата калия, насыщенном стиролом

(Представлено академиком АН Армянской ССР С. Г. Мацюкном 23/7 1985)

Как известно (¹⁻⁴), безэмульгаторная полимеризация стирола в двухфазной системе мономер—водный раствор персульфата калия приводит к образованию стабильной полимерной дисперсии с узким распределением дисперсных частиц. Одной из зон радикальных реакций в этой системе является водная фаза (ВФ), насыщенная стиролом. В настоящей работе исследован химизм иницирования мономерных радикалов в этой зоне полимеризации. Речь идет об установлении возможной конкуренции между реакциями сульфат ион радикалов с молекулами стирола и воды (⁵):



Между этими реакциями она возникает из-за малой растворимости стирола в воде ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). По этой же причине в ВФ сильно ограничена реакция роста цепи, и если при реакции (1) образуются алкилароматические сульфаты, то продуктами олигомеризации, иницированной гидроксильными радикалами, будут являться ароматические спирты:



Расчет временного режима радикальных процессов в ВФ указывает на большую вероятность реакции квадратичного обрыва между мономерными и первичными радикалами. Для расчетов выбраны следующие значения констант элементарных актов роста и обрыва кинетических цепей: $k_p = 125$ л/моль · с и $k_o = 3 \cdot 10^7$ л/моль · с (⁶). Согласно этим расчетам время жизни мономерных радикалов составляет примерно 2 с:

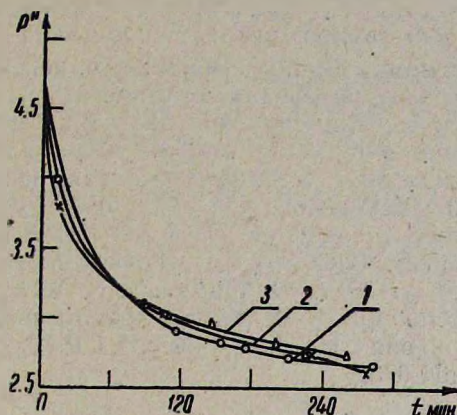
$$t = (k_o k_i C)^{-1/2} \approx 2 \text{ с},$$

где $C = 10^{-2}$ моль/л (концентрация персульфата), k_i —константа его термического распада, $k_i = 10^{-6}$ с⁻¹ (⁷). За это время радикал успевает присоединять максимум одну мономерную молекулу $tk_p M \approx 1$, где M —растворимость стирола в воде. При наличии реакции (2) рН ВФ должен падать и одновременно должен выделяться кислород:



Эти факторы могут привести к накоплению в системе разных по природе продуктов окисления мономерных радикалов и продуктов их обрыва.

На рисунке показаны результаты измерения рН ВФ по ходу полимеризации (кривые 1 и 2). Параллельно измерялся рН чистого раствора персульфата калия (кривая 3). Как видно из рисунка, в пределах воспроизводимости ход изменения рН в ВФ как в статическом (кривая 1), так и в динамическом (кривая 2) условиях иден-

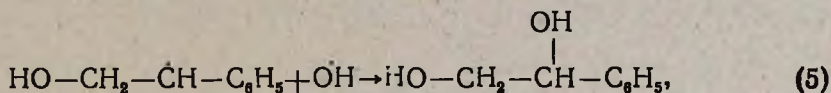


Изменение рН во времени в статической (1) и динамической (2) двухфазной системе стирол—водный раствор $K_2S_2O_8$ и в чистом водном растворе $K_2S_2O_8$ (3). Концентрация $K_2S_2O_8$ 10^{-2} моль/л, $T=50^\circ$

тичен изменению рН чистого раствора персульфата калия.

В ИК спектрах полимеров имелись поглощения на волнах $3300-3500\text{ см}^{-1}$ и 1685 см^{-1} , характерные соответственно для гидроксильных и сопряженных с ароматическим ядром карбонильных групп. Эти результаты и ход изменения рН в процессе полимеризации свидетельствуют в пользу протекания реакции (2) и о реакциях окисления концевых гидроксильных групп в полимерных молекулах.

Из сделанных выше расчетов следует, что в ВФ с большой вероятностью образуется фенилэтилгликоль



который в кислой среде может легко окисляться до бензальдегида^(8,9). Для проверки этого предположения после выделения полимера ВФ эстрагировали эфиром и полученный экстракт подвергали хроматографическому анализу. Сравнение хроматограмм полученного экстракта и подготовленного эфирного раствора бензальдегида подтвердило сделанное предположение. Более того, при сравнительно высоких концентрациях персульфата ($>1,5\%$) и при проведении процесса в атмосферных условиях реакции полимеризации в ВФ почти подавляются и в основном синтезируется бензальдегид. В последнем случае в ИК спектрах полимеров обнаруживается также характерное поглощение

для перокси группы (890 см^{-1}), свидетельствующее о протекании реакции окисления стирольного радикала (^{10,11}).

Из полученных результатов следует, что гомогенный механизм полимеризации стирола в водном растворе персульфата калия (³) маловероятен и что генерация олигомерных радикалов и полимеров обусловлена гетерогенностью системы и процессами полимеризации, протекающими на межфазной границе мономер—вода (¹²).

Полимеризацию проводили в ампулах при 50°. Свежеперегнанный под вакуумом стирол и бидистиллят освобождали от кислорода воздуха многократным замораживанием, продувкой азотом и размораживанием под вакуумом. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ марки х. ч. перекристаллизовывали методом изотермического испарения воды при 30°.

После завершения полимеризации (когда избыток мономера полностью превращается в полимер) ампулы вскрывали. Полимер из латекса выделяли с помощью центрифугирования, после чего тщательно промывали водой и высушивали под вакуумом. ВФ была подвергнута хроматографическому анализу на ГЖХ ЛХМ—80-1 с катарометрами на набивных колонках ($2000 \times 3\text{ мм}$), наполненных 5% апиезона М, 15% апиезона Л, 15% ПЭГА на хроматоне NAW и 5% ПЭГ 20000 на инертоне. Скорость газоносителя (гелий) 45 мл/мин. ИК спектры полимеров сняты на приборах UR-20 и Specord UR-75, рН латексов измерены на рН-метре рН-673.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Կ. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Վ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ

Ստիռոլով հագեցված կալիումի պերսուլֆատի ջրային լուծույթում մոնոմերային ռադիկալների հաճախման բիմիդմբ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ կալիումի պերսուլֆատի ջրային լուծույթ-ստիռոլ համակարգի ջրային ֆազում ընթացող ռադիկալային ռեակցիաների հետևանքով հիմնականում առաջանում են ցածրմոլեկուլյար արոմատիկ սպիրտների օքսիդացման արգասիքներ: Ստացված արդյունքները հերքում են այն տեսակետը, ըստ որի նշված համակարգում էմուլգատորի բացակայության պայմաններում պոլիմերային դիսպերս մասնիկները գոլանում են ջրային ֆազում ստիռոլի հոմոգեն միխանիզմով պոլիմերվելու հետևանքով և խոսում են այդ պրոցեսի միջֆազային շերտում ընթանալու օգտին:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ A. Kotera, K. Furusawa, J. Takeda, Koll.—Zeltschr. u. Zeltschr. Polymere, v. 239, p. 677 (1970). ² A. Kotera, K. Furusawa, K. Kudo, Koll.—Zeltschr. u. Zeltschr. Polymere, v. 240, p. 837 (1970). ³ F. Hansen, J. Ugelstad, I. Polymer Sci, Polymer Chem. Ed., v. 16, p. 1953 (1978). ⁴ A. A. Оганесян, В. Г. Бояджян, А. В. Гукасян и др., ДАН СССР, т. 281, №5, с. 1145 (1985). ⁵ J. W. Vanderhoff, H. J. van den Hul, Brit. Polymer J., 2, 120 (1970). ⁶ M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, I., Am. Chem. Soc., v. 73, p. 1700 (1951). ⁷ J. M. Kolthoff, J. K. Miller, J. Am. Chem. Soc., v. 73, p. 3055 (1951). ⁸ П. Карпер, Курс органической химии, Изд. хим. лит., Л., 1962. ⁹ А. Е. Чучибабин, Основные начала органической химии, Изд. хим. лит., М., 1963. ¹⁰ F. A. Bovey, J. M. Kolthoff, I. Am. Chem. Soc., v. 69, p. 2143 (1947). ¹¹ A. A. Miller, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., v. 78, p. 1017 (1956). ¹² А. В. Гукасян, Г. С. Арутюнян, Г. А. Манукян и др., Арм. хим. журн., т. 38, № 6 (1985).