

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭМУЛЬГАТОРА
С ВОДОРАСТВОРИМЫМ ИНИЦИATOROM В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ**

***C. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, Х. К. Рузметова,
М. А. Аскаров***

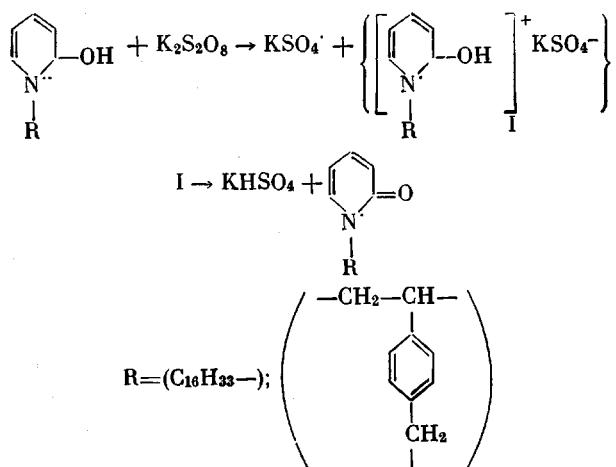
Эмульгаторы типа четвертичной аммониевой соли участвуют в щелочных средах в окислительно-восстановительном инициировании и способствуют избирательному внедрению мономера в полимерную цепь [1—3].

Ранее рассматривались системы, сочетающие малорастворимый инициатор, — перекись бензоила и кationоактивное мыло различного молекулярного веса [1].

В настоящей работе проведено подробное исследование взаимодействия в щелочных средах водорастворимого инициатора — персульфата калия с низко- и высокомолекулярным эмульгаторами при 10—20°. В качестве эмульгаторов были выбраны цетилпиридинийхлорид и аминированный полистирол (аминирующий агент — пиридин).

Ранее было установлено, что персульфаты с аминами довольно активно инициируют эмульсионную полимеризацию диеновых и виниловых мономеров [4, 5]. Отмечалось, что взаимодействие аминов с персульфатами усиливается в щелочной среде и полностью отсутствует в кислой. При исследовании кинетики реакции персульфатов в водных средах с простыми аминами Чалтыкином с сотр. [6, 7] было показано, что такое взаимодействие протекает через образование комплекса перекись — амин. Предложенная схема реакции была использована нами при исследовании взаимодействия персульфата с эмульгаторами в щелочных средах.

Щелочная среда, как известно, способствует изомеризации четвертичной аммониевой соли в карбинольное основание, обладающее свойствами третичного амина. Тогда реакция кationоактивного мыла с персульфатом в щелочной среде по существу есть взаимодействие амина и перекиси, которое можно представить в виде схемы



Экспериментальная часть

Исследование взаимодействия компонентов инициирующей системы проводили по определению содержания активной перекиси методом иодометрического титрования. В реакционную смесь входил бензол, водный щелочный раствор эмульгатора и навеска перекиси. Соотношение органической и водной фаз составляло 1 : 2. Для постоянства pH в течение реакции раствор эмульгатора готовили на буферных смесях.

Во всех опытах соблюдали условия, необходимые для получения воспроизводимых результатов.

Очистку бензола, цетилпиридинийхлорида (ЦПХ) и персульфата калия (ПК) проводили обычным способом.

Полимерный эмульгатор — аминированный полистирол (АПС) — синтезировали по известной методике [8].

Результаты и их обсуждение

Исследования по взаимодействию ПК и ЦПХ при $\text{pH} > 7$ проводили в условиях изменения концентрации персульфата или эмульгатора и постоянном содержании в системе второго компонента, а также при различных температурах. Из рис. 1, *a*, *b* можно видеть, что ЦПХ взаимодействует с ПК, способствуя ее распаду на свободные радикалы. Скорость

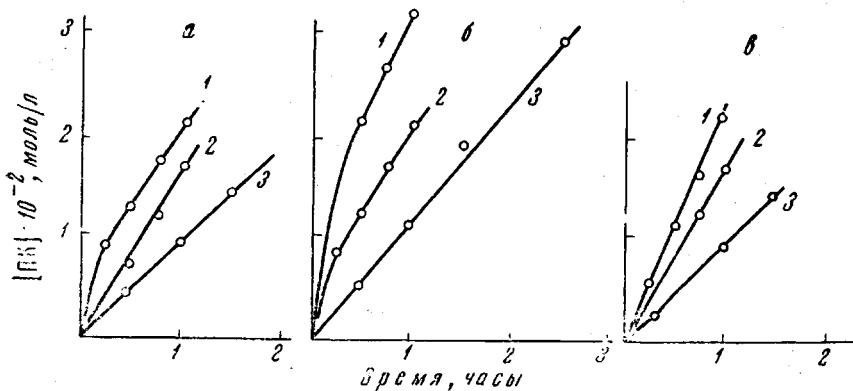


Рис. 1. Взаимодействие ПК и ЦПХ при $\text{pH} \sim 10.4$:

a — $[\text{ЦПХ}] = 0,0745 \text{ моль/л}; [\text{ПК}] = 0,2 (1); 0,0745 (2); 0,05 \text{ моль/л} (3); 20^\circ$; *b* — $[\text{ПК}] = 0,1 \text{ моль/л}; [\text{ЦПХ}] = 0,944 (1); 0,0745 (2); 0,03 \text{ моль/л} (3); 20^\circ$; *c* — $[\text{ЦПХ}] = 0,0745; [\text{ПК}] = 0,0745 \text{ моль/л}$ при $28^\circ (1), 20^\circ (2), 6^\circ (3)$

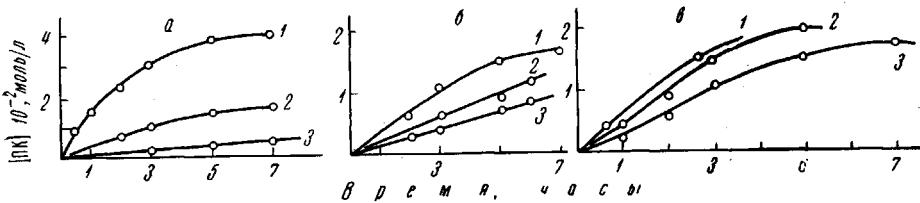


Рис. 2. Взаимодействие ПК и АПС при $\text{pH} \sim 10.4$:

a — $[\text{АПС}] = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; [\text{ПК}] = 0,107 (1); 0,06 (2); 0,03 \text{ моль/л} (3); 20^\circ$; *b* — $[\text{ПК}] = 0,06 \text{ моль/л}; [\text{АПС}] \cdot 10^{-3} = 1,08 (1); 0,043 (2); 0,0215 \text{ моль/л} (3); 20^\circ$; *c* — $[\text{ПК}] = 0,06; [\text{АПС}] \cdot 10^{-3} = 1,08 \text{ моль/л}$ при $34^\circ (1); 28^\circ (2); 20^\circ (3)$

распада персульфата растет с увеличением содержания в системе как ПК, так и эмульгатора. Данные рис. 1, *a*, *b* в логарифмических координатах позволили определить порядок реакции взаимодействия по персульфату и ЦПХ, который в обоих случаях оказался равным единице. Скорость разложения ПК в щелочных средах под влиянием эмульгатора растет с температурой (рис. 1, *c*). На основании данных рис. 1, *c* была определена энергия активации E распада, которая оказалась равной $7,4 \text{ ккал/моль}$.

Исследования по взаимодействию ПК и полизмульгатора в щелочных средах проводили при постоянной концентрации одного из компонентов системы и различных концентрациях другого, а также при разных температурах. Из рис. 2, *a*, *b* видно, что полизмульгатор, взаимодействуя с ПК, способствует его распаду на свободные радикалы. Скорость разло-

жения персульфата растет с увеличением содержания в системе как АПС так и ПК. Данные рис. 2, а, б в логарифмических координатах позволили определить порядок реакции взаимодействия по реагирующим компонентам: для полиэмульгатора он оказался равным 0,5, а для ПК — 2.

Скорость распада персульфата под влиянием АПС растет с температурой, как можно видеть из рис. 2, в. На основании полученной температурной зависимости была определена энергия активации распада, которая оказалась равной 7,82 ккал/моль.

Согласно экспериментальным данным, зависимость скорости взаимодействия водорастворимого инициатора с катионактивным эмульгатором различного молекулярного веса от концентрации реагирующих компонентов выражается следующими уравнениями (для сравнения приведены аналогичные уравнения для малорастворимого инициатора — перекиси бензоила)

$$w_1 = k_1 [\text{ПБ}] \cdot [\text{ЦПХ}]^2 \quad (1); \quad w_2 = k_2 [\text{ПБ}]^2 \cdot [\text{АПС}]^{0.5} \quad (2)$$

$$w_3 = k_3 \cdot [\text{ПК}] \cdot [\text{ЦПХ}] \quad (3); \quad w_4 = k_4 \cdot [\text{ПК}]^2 \cdot [\text{АПС}]^{0.5} \quad (4)$$

Из представленных уравнений (1) — (4) следует, что при участии в актах инициирования низкомолекулярного эмульгатора (ЦПХ) сохраняются общие закономерности поведения эмульсий как для водо-, так и маслорастворимых инициаторов.

В присутствии полимерного эмульгатора наблюдается резкое возрастание порядка реакции взаимодействия по перекиси и уменьшение его по эмульгатору, однако зависимость скорости взаимодействия от концентрации реагирующих компонентов остается постоянной с изменением природы инициатора. Особенность поведения полимерных эмульгаторов, по-видимому, определяется их структурой, отличающейся от структур, создаваемых обычными низкомолекулярными эмульгаторами.

При использовании уравнений (1) — (4) нами были подсчитаны значения кинетических параметров E , w , k , B .

Значения кинетических параметров для изученных систем

Кинетические параметры	Инициирующие системы				
	ПБ + ЦПХ	ПК + ЦПХ	ПБ + АПС	ПК + АПС	ПБ + ДМА
E , ккал/моль	7,1	7,4	7,8	7,8	10,8
w , моль/л·сек	$0,835 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$0,85 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$15,0 \cdot 10^{-6}$
k , л/моль·сек	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{-3}$	$15,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
B , л/моль·сек	$0,3 \cdot 10^3$	$0,45 \cdot 10^3$	$0,6 \cdot 10^4$	$0,99 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$

Для сравнения в таблице приведены значения тех же параметров для системы перекись бензоила (ПБ) — диметиланилин (ДМА).

Видно, что кинетические параметры всех представленных систем близки друг другу, что говорит в пользу одинакового механизма взаимодействия.

Юрженко и др. [9] отмечали, что галоидалкилпиридиний с C_{12} — C_{18} имеет одинаковую реакционную способность при взаимодействии с перекисными соединениями. Наши данные свидетельствуют о том, что скорость взаимодействия реагирующих компонентов не меняется и при использовании полимерных эмульгаторов.

Независимость скорости взаимодействия от длины углеводородного радикала можно объяснить лишь участием адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ в актах инициирования.

Из экспериментальных данных видно, что для водорастворимых инициаторов скорость взаимодействия несколько выше, чем для относительно маслорастворимых инициаторов. Чалтыкин с сотр. [10] отмечали, что сильная щелочь, повышая окислительный потенциал персульфата, ускоряет первичное окисление амина при распаде комплекса амин — перекись. Возрастание скорости взаимодействия в присутствии ПК (по сравнению с ПБ), по-видимому, связано с уменьшением стойкости промежуточного комплекса, ведущего к образованию продуктов, участвующих в актах инициирования. Специальными опытами установлено, что соединения типа пиридинов взаимодействуют с перекисными соединениями и способствуют их распаду на свободные радикалы.

Вычисленные на основании экспериментальных данных величины, пропорциональные предэкспоненциальному множителю уравнения Аррениуса (B), оказались для полимерных эмульгаторов на порядок, а для ЦПХ на два порядка ниже по сравнению с системой ПБ — ДМА. Уменьшение энтропийного множителя B , по-видимому, связано с возникновением пространственных условий, несколько затрудняющих акты инициирования.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие персульфата калия с цетилпиридилийхлоридом и аминированным полистиролом и установлена зависимость скорости взаимодействия от концентрации реагирующих компонентов.

2. Установлено, что скорость взаимодействия не зависит от молекулярного веса эмульгатора.

3. Найдено, что при использовании низкомолекулярных эмульгаторов в актах инициирования сохраняются общие закономерности поведения эмульсий как для водо-, так и маслорастворимых инициаторов.

4. Зависимость скорости взаимодействия реагирующих компонентов от их концентрации в присутствии полимерных эмульгаторов не меняется с изменением природы инициатора.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
22 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1968, 1965.
- С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, Н. С. Простаков, Высокомолек. соед., 8, 532, 1966.
- С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 166, 2, 1966.
- W. L. Fordham, H. Z. Williams, Industr. and Engng Chem., 47, 1714, 1955.
- E. Bartholome, H. Geggens, Z. Elektrochem., 61, 522, 1957.
- О. А. Чалтыкин, Е. Н. Атанасян и др., Ж. физ. химии, 33, 36, 1959.
- О. А. Чалтыкин, Н. М. Бейдерян, Докл. АН Арм ССР, 30, 225, 1960.
- А. С. Тевлин, Н. И. Скрипченко, Г. С. Колесников, Пласт. массы, 1966, № 3, 66.
- А. И. Юрженко, И. Н. Кириченко, В. А. Вильшанский, Н. Н. Заец. Докл. АН СССР, 190, 3, 1970.
- Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкин, Изв. АН АрмССР, серия химич. н., 13, 387, 1960.