

монийных солей. Так, на концентрационных кривых приведенной вязкости наблюдался электровязкий эффект (рис. 1). Сходство структуры выразилось в том, что для поли-ЧАС-ОН с числом метиленовых групп между атомами азота 3, 5, 6 (поли-ЧАС-ОН-3,5,6) наблюдалась фибриллярная структура (рис. 2, а), для поли-ЧАС-ОН-8 характерно наличие, наряду с фибриллярной, глобулярной структуры (рис. 2, б). Для поли-ЧАС-ОН-10 характерна глобулярная структура (рис. 2, в). Подробно структура исходных поли-ЧАС была рассмотрена в работе [3].

Проведено потенциметрическое титрование полученных поли-ЧАС-ОН. Оно показало, что поли-ЧАС-ОН являются сильными основаниями. При проведении потенциметрического титрования, так же как и при получении полимерных оснований важно исключить присутствие углекислоты и других летучих кислот, заметно искажающих результаты. Для сравнения проведено потенциметрическое титрование гидроксида тетрабутиламмония. Потенциметрические кривые (рис. 3) оказались идентичными, что подтверждает образование в ходе замены аниона на гидроксил сильных полимерных оснований.

Выводы

1. На основе полимеров с четвертичным атомом азота в основной цепи получены сильные полимерные основания.
2. Проведено вискозиметрическое, потенциметрическое и электронно-микроскопическое исследование синтезированных полимеров.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Эльдерфильд, Гетероциклические соединения, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 322.
2. Н. Р. Gregor, D. H. Gold, J. Phys. Chem., 51, 1347, 1957.
3. Е. Ф. Разводовский, А. В. Некрасов, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., А13, 1980, 1971.

УДК 541.64 : 547(538.141 + 82)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ ПЕРЕКИСЬ — ГАЛОГЕНИД АЛКИЛПИРИДИНИЯ

*С. Н. Трубицына, Ю. В. Лебедева, М. А. Аскарлов,
М. Ф. Маргаритова*

В настоящее время довольно подробно исследована полимеризация виниловых мономеров под влиянием иницирующих систем перекись — амин, взаимодействие компонентов которых протекает через образование полярного комплекса, участвующего в реакциях первичного радикалообразования [1]. Своеобразной разновидностью таких систем являются системы, содержащие в щелочных средах перекись с катионоактивным эмульгатором, типа четвертичной аммониевой соли. Щелочные среды изомеризуют эмульгатор в аминокподобное соединение, взаимодействие которого с окислителем протекает по схеме перекись — третичный амин [2].

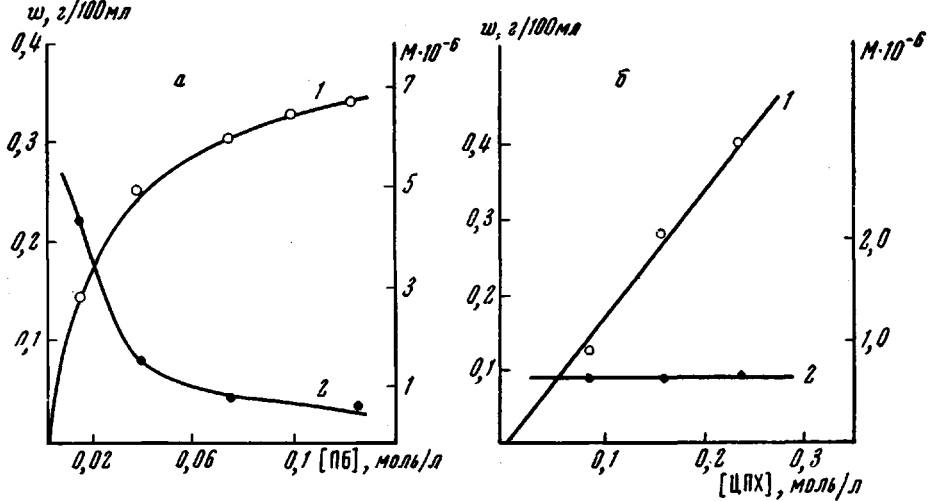
На примере полимеризации метилметакрилата [3] было показано, что участие эмульгатора в актах иницирования способствует появлению ряда специфических особенностей, отличающих этот процесс от реакции полимеризации в присутствии системы перекись — амин.

В данной работе нами проведено исследование полимеризации стирола в эмульсии системой перекись бензоила (ПБ) — цетилпиридиний хлорид (ЦПХ).

Экспериментальная часть

ПБ, стирол, эмульгатор ЦПХ очищали по известным методикам [4].

Полимеризацию проводили в щелочной среде при $\text{pH} \sim 10,4$. Постоянство pH во время всего процесса гарантировали приготовлением раствора эмульгатора на буферных смесях. Изучение кинетики проводили dilatометрическим методом в бескислородных условиях при постоянной температуре. Во всех опытах соблюдали условия для получения воспроизводимых результатов. При проведении эмульсионной поли-



Зависимость начальной скорости полимеризации (1) и молекулярного веса полистирола (2) от концентрации ПБ ($[\text{CPX}] = 2,5\%$) (а) и ЦПХ ($[\text{ПБ}] = 0,125$ моль/л) (б); 20° ; $\text{pH} \sim 10,4$

меризации соотношение мономер : водная фаза составляло 1 : 2. Порядок реакции определяли по компонентам иницирующей системы, величине энергии активации E и предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса B . Молекулярные веса полимеров находили вискозиметрически в бензоле при 25° . Молекулярный вес полистирола рассчитывали по уравнению

$$[\eta] = 1,13 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,73} \quad [5]$$

Результаты и их обсуждение

Исследование кинетики полимеризации стирола в присутствии системы ПБ — ЦПХ проводили в широком интервале концентраций ПБ, эмульгатора и различных температурах.

Увеличение концентрации ПБ приводило к росту скорости процесса и резкому понижению молекулярных весов полистирола (рис. 1, а). Порядок реакции по ПБ равен 0,5.

С увеличением концентрации ЦПХ скорость процесса возрастает (рис. 1, б); молекулярные веса в исследованном интервале концентраций эмульгатора остаются неизменными. Порядок реакции по ЦПХ равен 1. Величина энергии активации полимеризации стирола ($13, 20, 25^\circ$) составляет $12,5$ ккал/моль. Общую скорость полимеризации w стирола в присутствии системы ПБ — ЦПХ согласно полученным данным можно описать следующим уравнением:

$$w = k \cdot [\text{ПБ}]^{0,5} [\text{ЦПХ}] \quad (1)$$

Для уравнения (1) были подсчитаны значения константы скорости k . При использовании средних величин k, E было определено значение B . Рассчитывая значения k и B , учитывали концентрацию инициатора в полимерно-мономерных частицах, исходили из условия постоянной концентрации мономера в латексных частицах и все концентрации относили к объему твердого мыла.

Полученные значения кинетических параметров представлены в таблице, где для сравнения приведены аналогичные параметры полимеризации стирола системой ПБ — диметиланилин (ДМА). Полимеризацию стирола в присутствии ПБ—ДМА рассматривали в работе [4].

Из таблицы видно, что в присутствии системы ПБ — ЦПХ скорость полимеризации стирола в два раза выше по сравнению с системой ПБ—ДМА, а молекулярный вес полистирола больше на один порядок.

Кинетические параметры полимеризации стирола в присутствии ПБ — ЦПХ и ПБ — ДМА

Условия проведения полимеризации	Кинетические параметры				Мол. вес
	E , ккал/моль	w , г/мл·мин	k , мл/г·мин	B , мл/г·мин	
ПБ — ДМА = 0,0745 моль/л; ЦПХ = 2% рН = 7,0; 20°	14,5	0,27	—	—	$0,91 \cdot 10^5$
ПБ = 0,745 моль/л; ЦПХ = 2%; рН = 10,4; 20°	12,5	0,5	3,0	$0,5 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^6$

Понижение скорости и молекулярных весов в присутствии ДМА, по-видимому, связано с ингибирующим действием продуктов реакции взаимодействия ПБ и ДМА [6], а также реакцией передачи цепи через амин. В случае ПБ — ЦПХ аминная компонента находится в поверхностных слоях эмульгатора, и реакции передачи цепи через амин становятся затруднительными [4]. Взаимодействие ПБ и ЦПХ в щелочных средах приводит к образованию соединения типа пиридона, создающего ПБ активную иницирующую систему [2]. Это ведет к дополнительному возникновению бензоатных радикалов, увеличивающих скорость процесса.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации стирола в присутствии системы перекись бензоила (ПБ) — цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) в щелочных средах.

2. Определены кинетические параметры процесса: энергия активации, константа скорости, предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса.

3. Проведено сравнение полимеризации стирола в присутствии систем ПБ—диметиланилин и ПБ—ЦПХ.

Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
28 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- С. Д. Ставрова, Г. В. Перегудов, М. Ф. Маргаритова, Докл. АН СССР, 157, 638, 1964.
- 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, 331, 1966.
- М. Ф. Маргаритова, К. А. Русакова, В. А. Снимщикова, Высокомолек. соед., А12, 1261, 1970.
- А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 446.
- M. Imoto, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 59, 700, 1956.