

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ  
ПЕРСУЛЬФАТ — АМИНЫ**

***Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян***

Изучение кинетики реакции персульфата калия с триэтанол-, этилдиэтанол-, диэтилэтанол- и триэтиламинами в воде показало, что реакции эти радикально-цепные [1]. Было установлено, что суммарная скорость расходования персульфата в бескислородной среде понижается с уменьшением оксигрупп в молекуле амина. Эти же системы изучены в водных эмульсиях мерзолята натрия [2—4]. По данным этих работ, в присутствии мицелл анионоактивного эмульгатора механизм остается радикально-цепным, но меняется механизм окисления аминов. Кроме того, с увеличением числа спиртовых групп в молекуле третичного амина уменьшается эффективная энергия активации процесса. Это объясняется взаимодействием спиртовой группы с отрицательно заряженной поверхностью слоя эмульгатора в результате образования водородной связи. В работах [2—4] предполагается, что в присутствии аминов увеличивается инициирующая способность персульфата калия. По данным [5] эффективная энергия активации эмульсионной полимеризации стирола в присутствии системы персульфат калия — триэтаноламин значительно меньше, чем в присутствии только персульфата калия.

Настоящая работа посвящена изучению влияния триэтанол-(ТЭА) этилдиэтанол-(ЭДЭА), диэтилэтанол-(ДЭЭА) и триэтиламина (ТЭ) в инициирующей системе персульфат — амин на эмульсионную полимеризацию стирола.

**Экспериментальная часть**

Амины перегоняли в атмосфере гелия марки о.ч., содержащего не больше  $5 \cdot 10^{-3}\%$  кислорода. ТЭА перегоняли двукратно, собирали фракцию, кипящую при  $160^\circ/2$  тор ( $n_d^{20}$  1,4848). ЭДЭА —  $90-91^\circ/1$  тор ( $n_d^{20}$  1,4660). ДЭЭА —  $55-57^\circ/17$  тор ( $n_d^{20}$  1,4410). Ацидиметрически определенная чистота ТЭ после перегонки равна 99,8%. Она проверялась также методом ГЖХ. Применяли пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята персульфат калия (ПК). Эмульгатор (Эм) — алкилсульфонат натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  (Е-30). Технический стирол промывали 5%ным водным раствором KOH, высушивали над  $CaCl_2$ , повторно перегоняли в токе гелия. Собирали фракцию с т. кип.  $48-50^\circ/20$  тор. Стирол хранили в темноте при  $0^\circ$  в атмосфере гелия.

Скорость полимеризации определяли дилатометрически, конверсия не более 35%; соотношение фаз 2:1.

Концентрационную зависимость скорости полимеризации изучали при  $30^\circ$  как при постоянных концентрациях амина ( $[A]_0 = 125 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $[\text{Эм}]_0 = 2\%$ ) с варьированием концентрации ПК от  $[\text{ПК}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$  до  $250 \cdot 10^{-4}$  моль/л, так и при постоянной концентрации ПК и Эм ( $[\text{ПК}]_0 = 1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $[\text{Эм}]_0 = 2\%$ ) с изменением концентрации  $[A]_0$  от  $500 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

**Результаты и их обсуждение**

Полученные данные приведены на рис. 1, откуда следует, что при малых исходных концентрациях реагентов скорость полимеризации

$$w_{\text{п}} \sim [\text{ПК}]_0^{1/2} \quad \text{и} \quad w_{\text{п}} \sim [A]_0^{1/2}, \quad (1)$$

а при сравнительно больших концентрациях варьируемого компонента скорость полимеризации становится независимой от его начальной концентрации. Это явление объяснено Мелконяном [6] тем, что основными очагами полимеризации являются слои эмульгатора, которые в результате

адсорбции могут насыщаться персульфатом, а в данном случае и амином. Из рис. 1 следует также, что «концентрация насыщения» слоев эмульгатора при данной температуре зависит от природы амина. С увеличением числа оксигрупп в молекуле амина концентрация насыщения уменьшается.

Если действительно адсорбция компонентов инициирующих систем имеет место, то она должна зависеть от соотношения концентраций эмуль-

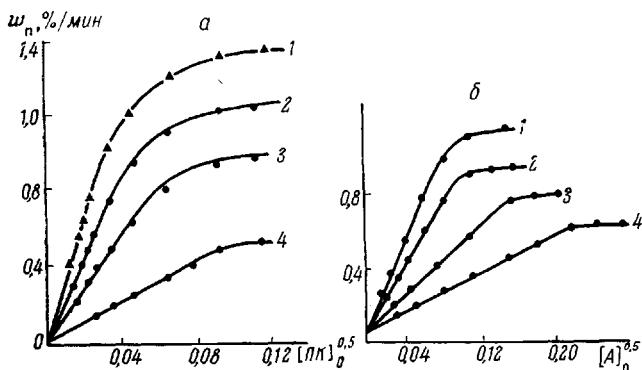


Рис. 1. Зависимость  $w_p$  от концентрации  $[PK]_0$  при  $[A]_0 = 0,0125$  моль/л (а) и от  $[A]_0$  при  $[PK]_0 = 0,0017$  моль/л (б) (по водной фазе): 1 – ТЭА, 2 – ЭДЭА, 3 – ДЭЭА, 4 – ТЭ, 30°

гатора и инициатора (I). Количественная связь между ними установлена Мелконяном [6] и выражается уравнением ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – параметры)

$$w_p = k_{\text{аф}} [\mathcal{E}M]_0 \left[ \frac{\alpha [I]_0}{\beta [\mathcal{E}M]_0 + \gamma [I]_0} \right]^{0.5} \quad (2)$$

Могут быть два предельных случая:

$$\text{а) если } \beta [\mathcal{E}M]_0 \gg \gamma [I]_0, \text{ тогда } w_p \sim [\mathcal{E}M]_0^{0.5} \quad (3)$$

$$\text{б) если } \beta [\mathcal{E}M]_0 \ll \gamma [I]_0, \text{ тогда } w_p \sim [\mathcal{E}M]_0^{1.0} \quad (4)$$

Исходя из этого, зависимость  $w_p$  от  $[\mathcal{E}M]$  изучалась нами при двух условиях. В первом случае концентрации ТЭА и ПК брались постоянными и значительно ниже «предельных» (при  $[\mathcal{E}M]_0 = 2\%$ ). Во втором случае концентрация хотя бы одного из компонентов бралась больше предельной, а концентрация эмульгатора варьировалась в пределах 2–6%.

В первом случае при  $[\mathcal{E}M]_0 = [A]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $w_p \sim [\mathcal{E}M]_0^{0.65}$ , а при  $[\mathcal{E}M]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $[T\text{ЭА}]_0 = 125 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $w_p \sim [\mathcal{E}M]_0^{0.84}$ . Как видно, порядок реакции по эмульгатору находится между 0,5 и 1,0. Кинетические данные удовлетворяют уравнению

$$[[\mathcal{E}M]/w_p]^2 = \frac{[I]_0([\mathcal{E}M]_0 + [I]_0)}{k^2}, \quad (5)$$

полученному при преобразовании уравнения (2) (см. рис. 2). Надо отметить, что кинетика эмульсионной полимеризации стирола, инициированной персульфатом калия и ТЭА, изучена впервые Бартоломе и Герренсом [7] без указания, однако, природы эмульгатора. По их данным,

$$w_p \sim [I]_0^{0.4} [\mathcal{E}M]_0^{0.6} \quad (6)$$

Авторы заключают, что процесс протекает по модели Смита — Эварта [8]. Однако наши данные описываются уравнением (2). Если, с одной стороны, амин адсорбируется слоями мицелл, и адсорбция зависит от числа спиртовых групп, а с другой, — если основным очагом полимеризации являются именно эти слои, то надо было ожидать наличия связи между скоростью полимеризации и числом спиртовых групп. Из рис. 3 следует,

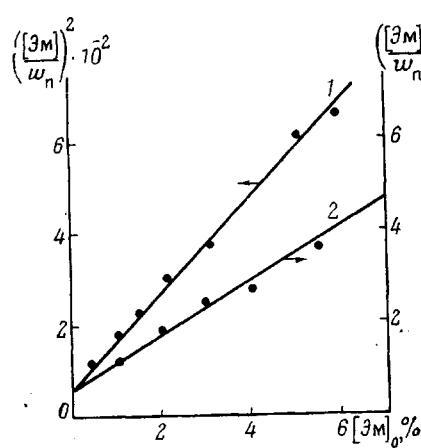


Рис. 2

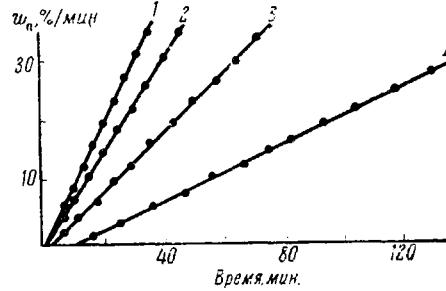


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость отношения  $[\text{Эм}]_0/w_n$  от концентрации эмульгатора при  $30^\circ$ :  
1 —  $[\text{ПК}]_0 = [\text{TЭА}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ , 2 —  $[\text{ПК}]_0 = 0.4 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{TЭА}]_0 = 12.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации при  $[\text{ПК}]_0 = 0.001$ ,  $[\text{А}]_0 = 0.0125$  моль/л;  
 $[\text{Эм}]_0 = 2\%$ ;  $30^\circ$ : 1 — ТЭА, 2 — ЭДЭА, 3 — ДЭЭА, 4 — ТЭ

что при одинаковых условиях  $w_n$  действительно зависит от числа спиртовых групп в молекуле третичного аминоспирта, причем

$$w_{n(\text{TЭА})} > w_{n(\text{ЭДЭА})} > w_{n(\text{ДЭЭА})} > w_{n(\text{TЭ})}$$

Несмотря на то что на данном этапе исследования трудно ответить на вопрос, в каком именно элементарном акте проявляется влияние оксигруппы, однако из данных по энергиям активации полимеризации следует, что оно слабо влияет на эффективную энергию активации полимеризации  $E_a$ , ккал/моль: 9.8 (ТЭА), 10.6 (ЭДЭА), 10.5 (ДЭЭА), 11.0 (ТЭ), 18.6 (без амина).

Изучение зависимости средней степени полимеризации стирола от  $[\text{ПК}]$  и  $[\text{А}]$  показало, что при малых начальных концентрациях компонентов инициирующих систем имеется линейная связь между  $[\text{ПК}]^{0.5}$  и  $[\text{А}]^{0.5}$  с учетом в последнем случае влияния амина как на скорость полимеризации, так и на передачу цепи.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
23 IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян и Г. Д. Акопян, Арм. химич. ж., 25, 644, 1972.
2. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Докл. АН АрмССР, 50, 149, 1970.
3. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. химич. ж., 24, 370, 1971.
4. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. химич. ж., 25, 463, 1972.
5. Н. М. Бейлерян, М. С. Чобанян, О. А. Чалтыкян, Докл. АН АрмССР, 50, 270, 1970.
6. Л. Г. Мелконян, Диссертация, 1968.
7. E. Bartholome, H. Gerrens, Z. Electrochem., 61, 522, 1957.
8. R. H. Ewart, W. V. Smith, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.