

ца [5]. Распределение последних обусловлено особенностями процессов формирования сетки из полисульфидных олигомеров [9].

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
13 IV 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Шляхтер, Т. П. Насонова, Н. П. Апухтина, В. Н. Соколов, Высокомолек. соед., Б14, 32, 1972.
2. Р. А. Шляхтер, Ф. Б. Новосёлок, В кн. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, «Химия», 1976, стр. 552.
3. В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, И. А. Качалкина, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., А17, 782, 1975.
4. Т. П. Насонова, Р. А. Шляхтер, Ф. Б. Новосёлок, Н. П. Апухтина, И. А. Зевакин, Сб. Синтез и физикохимия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 11, стр. 60.
5. В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, Е. С. Нефедьев, Высокомолек. соед., А19, 2258, 1977.
6. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шевелев, Высокомолек. соед., А17, 1894, 1965.
7. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., А15, 107, 1973.
8. И. И. Перепечко, Свойства полимеров при низких температурах, «Химия», 1977, стр. 277.
9. Л. А. Аверко-Антонович, В. С. Минкин, П. А. Кирпичников, Е. С. Нефедьев, Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, Межвузовский сб., Казань, 1977, вып. 6, стр. 34.

УДК 541.64:542.952

## О ВЛИЯНИИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТАДИЮ ИНИЦИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Морозова Е. М., Асламазова Т. Р., Елисеева В. И.*

Ранее в ряде работ было установлено ускоряющее действие аэросила на процесс радикальной полимеризации [1–4], однако механизм этого действия еще не ясен. Для выяснения причин ускорения необходимо изучение роли аэросила в элементарных актах процесса полимеризации.

Цель настоящей работы — исследование влияния аэросила на стадию инициирования на примере полимеризации бутилметакрилата (БМА) с инициатором ДАК. В результате проведенного исследования было обнаружено увеличение скорости инициирования в наполненной системе.

БМА очищали от ингибитора по общепринятой методике [5],  $n_D^{20}$  1,442. ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола, т. пл. 103°. Для удаления физически адсорбированной воды аэросил марки М-175 откачивали при 110–120° и 3 тор в течение 5 суток. Количество сilanольных групп на поверхности аэросила при такой обработке не изменяется [4].

Полимеризацию БМА проводили в ампулах при 60° как в присутствии 4% аэросила, так и без него. Содержимое ампул, помещенных в терmostатированную баню, предварительно дегазировали путем пяти – шестикратного вымораживания с последующим откачиванием. Через определенные промежутки времени ампулы вынимали из бани и полярографически определяли содержание остаточного мономера [6]. По полученным данным вычисляли степень превращения полимера.

Скорость инициирования изучали ингибиторным методом [7], в основе которого лежит определение продолжительности индукционного периода и согласно которому для сильных ингибиторов продолжительность индукционного периода  $\tau$  связана со скоростью генерирования активных центров  $v_{\text{ин}}$  соотношением:  $\tau = [\text{Инг}] / v_{\text{ин}}$ , где [Инг] – концентрация ингибитора. В качестве ингибитора использовали дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Выбор ДФПГ обусловлен его высокой стабильностью, нечувствительностью к кислороду, возможностью использования для определения индукционного периода полимеризации по обесцвечиванию его окрашенных растворов. ДФПГ очищали перекристаллизацией из бензола и сушили в вакууме при 80°.

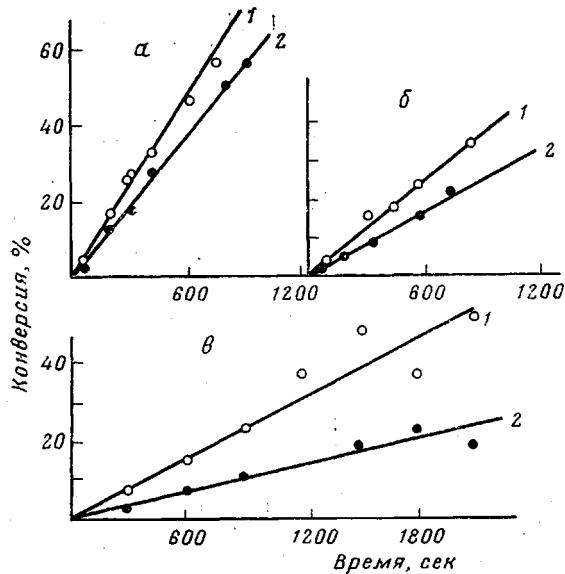


Рис. 1. Кинетические кривые инициированной ДАК полимеризации БМА при 60° в бескислородных условиях в присутствии 4% аэросила (1) и без него (2). Концентрация ДАК  $\text{с} \cdot 10^2$ , моль/л: а – 9,15; б – 3,05, в – 1,52

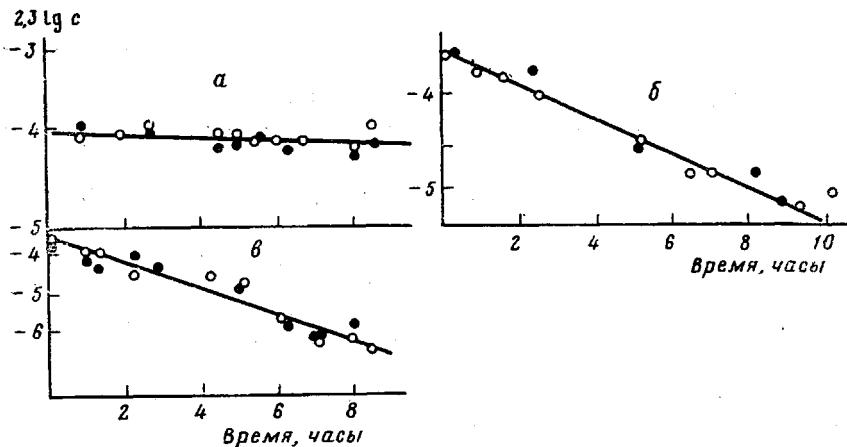


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации ДАК от продолжительности распада инициатора в его бензольных растворах в атмосфере аргона при температурах: а – 60, б – 70, в – 75°

Подготовленные к эксперименту ампулы хранили в запаянном виде в жидком азоте [8], затем помещали в термостатированную баню и через определенные промежутки времени последовательно вынимали из бани и определяли в них содержание остаточного мономера. Определение продолжительности индукционного периода проводили визуально по обесцвечиванию реакционной смеси.

Для определения константы скорости распада ДАК в бензole использовали полярографический метод [9]. Бензол предварительно абсолютировали. В ампулы вводили бензольный раствор ДАК определенной концентрации, продували аргоном, затем помещали в термостатированную баню. Через определенные промежутки времени их вынимали и полярографически определяли концентрацию неразложившегося ДАК.

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации БМА, инициированной ДАК. Из рисунка видно, что для всех концентраций ДАК наблюдается увеличение скорости полимеризации БМА в присутствии аэросила. Порядок реакции по инициатору, рассчитанный из этих данных,

**Индукционный период полимеризации БМА, инициированной ДАК  
(60°, [ДАК]= $3,65 \cdot 10^{-3}$  моль/л, ингибитор – ДФПГ)**

$[ДФПГ] \cdot 10^5$ , моль/л	Без аэросила		в присутствии аэросила	
	$\tau_{инд}$ , сек.	$v_{ин} \cdot 10^7$ , моль/л·сек	$\tau_{инд}$ , сек.	$v_{ин} \cdot 10^7$ , моль/л·сек
3,12	360	0,80	250	1,22
6,24	720	0,85	540	1,22
13,48	1590	0,79	1080	1,15
15,60	1980	0,79	1310	1,19
		$v_{ин}=0,81 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек		$v_{ин}=1,18 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек

для полимеризации БМА в наполненной и ненаполненной системах равен 0,5, что указывает на радикальный механизм полимеризации в обоих случаях.

На рис. 2 приведены данные по распаду ДАК в бензоле при 60, 70 и 75°. Константа скорости распада инициатора была определена по тангенсу угла наклона прямых в координатах логарифм концентрации инициатора – продолжительность распада [7]. Как следует из рис. 2, константа скорости распада ДАК в бензоле не зависит от введения аэросила и при 60, 70 и 75° соответственно равна  $1,75 \cdot 10^{-5}$ ;  $4,45 \cdot 10^{-5}$  и  $9,40 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>, что согласуется с данными других авторов [10]. Аналогичные данные о постоянстве скорости распада при введении в систему аэросила были получены нами и для инициаторов перекисного типа.

В таблице приведены данные по величине индукционного периода и скорости инициирования для ингибированной полимеризации БМА с инициатором ДАК при 60° в наполненной аэросилом и ненаполненной системах. Из таблицы видно, что введение 4% аэросила приводит к увеличению скорости инициирования полимеризации БМА в 1,46 раза.

Сопоставляя данные таблицы и рис. 1 по ускорению полимеризации БМА в присутствии аэросила, следует прийти к заключению, что одной из причин этого ускорения является увеличение скорости инициирования. Ввиду того что, как было показано выше, введение аэросила не влияет на константу скорости распада ДАК, ответственным за увеличение скорости инициирования следует считать увеличение эффективности инициирования.

Эффективность инициирования была вычислена из данных, полученных для скоростей инициирования и константы скорости распада ДАК при 60°. Для ненаполненной и наполненной 4% аэросилом систем эффективность инициирования ДАК полимеризации БМА при указанных в таблице условиях равна соответственно 0,62 и 0,93.

Из полученных данных можно сделать вывод, что одной из причин увеличения общей скорости полимеризации БМА в присутствии аэросила – активного наполнителя – является увеличение эффективности инициирования, что, по-видимому, связано с наличием в системе высокоразвитой поверхности раздела.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
13 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Усков, Л. И. Тертых, В. П. Соломко, Ю. Н. Полищук, Высокомолек. соед., 8, 26, 1966.
2. Е. М. Морозова, Л. А. Травникова, В. И. Елисеева, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1973, № 42, 73.
3. Е. М. Морозова, В. И. Елисеева, Л. А. Травникова, Сб. Термодинамические и структурные свойства в граничных слоях полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 136.

4. K. Fukano, E. Kaggeyawa, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 1743, 1976.
  5. М. Б. Лачинов, Б. М. Абу-Эль Хаир, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 504, 1973.
  6. В. Д. Безуглый, В. П. Дмитриева, Ж. прикл. химии, 30, 744, 1957.
  7. Х. С. Баадасарьян, З. А. Синицына, Ж. физ. химии, 32, 1319, 1958.
  8. F. Tüdös, V. Fürst, Acta chim. Acad. scient. hung, 15, 441, 1958.
  9. В. Н. Дмитриева, В. Д. Безуглый, Высокомолек. соед., 4, 1672, 1962.
  10. В. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, «Наука», Алма-Ата, 1964, стр. 65.
- 

УДК 541(64+18):542.952

## ВЛИЯНИЕ НЕИОНОГЕННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДОРАСТВОРIMОГО ИНИЦИАТОРА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $K_2S_2O_8$

*Волжов В. А., Кулюда Т. В.*

Известно [1], что некоторые ионные поверхностно-активные вещества, особенно катионактивные, ускоряют процесс эмульсионной полимеризации в результате изменения скорости разложения водорастворимого инициатора. Сведения о влиянии неионогенных поверхностно-активных веществ на разложение инициаторов отсутствуют.

Цель данной работы — исследование взаимодействия неионогенных эмульгаторов с водорастворимым инициатором — персульфатом калия.

В качестве эмульгаторов в работе использовали: неионогенное поверхностно-активное вещество типа ОП-10, очищенное по методике [2], поливиниловый спирт ПВС-12 с  $M_w=3000$ , непредельные неионогенные, поверхностно-активные вещества — этоксиалкилмалеинаты типа  $CH_3(OCH_2CH_2)_xOOCCH=CHCOOC_2H_{2x+1}$ , где  $x=12,14$  (для ЭМ-12 и ЭМ-14 соответственно), синтезированы\* и очищены по методике [3].

Кинетику разложения персульфата калия изучали по изменению его концентрации, которую определяли титрованием [4]. Остаточный мономер (стирол) определяли по бромному числу. Реакцию проводили в трехгорлой колбе емкостью 500 мл в инертной среде (argon). Вода — свежеперегнанный бидистиллят. Температуру реакционной системы поддерживали постоянной с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . Погрешность определения концентрации персульфата не более 2%, константы скорости разложения до 4%.

Было установлено, что до степени конверсии  $\sim 0,8$  процесс разложения персульфата в водной среде и в растворах эмульгаторов описывается уравнением первого порядка. При изучении влияния природы эмульгатора на разложение персульфата эмульгаторы брали в количествах, соответствующих обычным полимеризационным системам. Некоторые результаты приведены на рис. 1. Кроме того, было проведено исследование разложения персульфата в эмульсии стирола, стабилизированной этоксиалкилмалеинатом. Одновременно с определением концентрации остаточного мономера находили степень конверсии персульфата. Результаты представлены на рис. 2. Температурная зависимость константы скорости разложения персульфата подчиняется уравнению Аррениуса, поэтому эффективную энергию активации  $E$  определяли обычным путем [5]. Результаты приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 и рис. 1, 2 следует, что все исследованные эмульгаторы обладают способностью активировать процесс разложения  $K_2S_2O_8$ .

\* Этоксиалкилмалеинаты синтезированы Р. В. Родионовой.