

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.

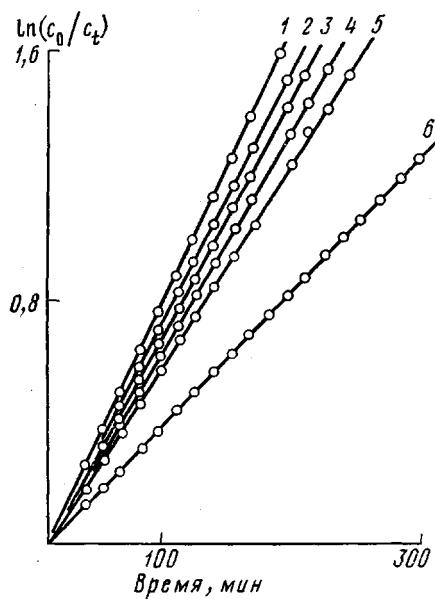


Рис. 1

Рис. 1. Влияние эмульгаторов на разложение $K_2S_2O_8$ (c_0 — исходная, c_t — текущая концентрации) при 70°

Эмульгаторы: 1 — ОП-10 ($8 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 2 — эмульсия стирола, стабилизированная ЭМ-12 (мольное соотношение стирол : эмульгатор = 400:1), 3 — ПВС-12 (4%), 4 — ЭМ-12 ($9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 5 — ЭМ-14 ($9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 6 — H_2O

Рис. 2. Влияние природы эмульгатора на разложение $K_2S_2O_8$ и полимеризацию стирола в эмульсии; Q — степень конверсии

Эмульгаторы: 1, 4 — ОП-10, 2, 3 — ЭМ-12; 1, 2 — разложение $K_2S_2O_8$, 3, 4 — полимеризация стирола; 70°

Рис. 3. Влияние концентрации эмульгатора на константу скорости разложения $K_2S_2O_8$ при 70° (в координатах уравнения (3)). Эмульгаторы: 1 — ОП-10, 2 — ЭМ-12

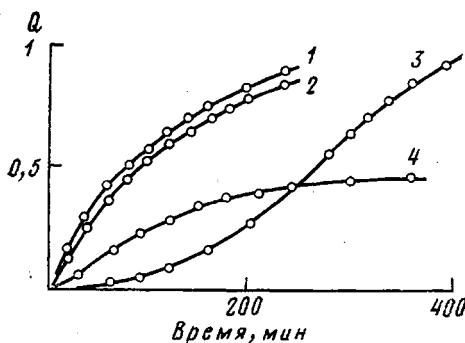


Рис. 2

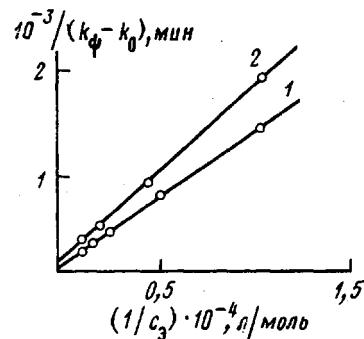


Рис. 3

В табл. 1 приведены значения констант эффективности, найденных по отношению констант скоростей, а также изменения энергии активации процесса разложения персульфата. При выбранной концентрации эмульгаторы можно расположить в ряд эффективности $OП-10 > ЭМ-12 > ПВС-12 > ЭМ-14$, соответствующий повышению константы скорости разложения $K_2S_2O_8$. По снижению энергии активации эмульгаторы практически идентичны, что указывает на идентичность механизма их действия при разложении персульфата. Интересно отметить, что наиболее эффективным оказывается эмульгатор ОП-10. Это наводит на мысль, что активирующая способность связана с количеством атомов кислорода в гидрофильной цепочке. Активирующая способность неионогенных эмульгаторов может быть объяснена, если предположить образование комплекса (ассоциата) между protonированным эмульгатором и инициатором, способствующего распаду перекисных соединений. Так как эмульгатор концентрируется на межфазной поверхности раздела в результате адсорбции, то образующийся комплекс приводит к частичной или полной локализации распада инициатора в поверхностном слое, что и будет обусловливать специфические особенности эмульсионной полимеризации, инициированной водорастворимым инициатором в присутствии неионогенных эмульгаторов.

Таблица 1

Влияние эмульгаторов на разложение $K_2S_2O_8$

Среда	$T, ^\circ C$	$k_\psi \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	E	ΔE^{**}	k_ψ/k_0
			ккал/моль		
H_2O	50	0,17	27,6	—	—
	60	0,34			
	70	0,66			
	80	4,36			
Раствор ПВС-12 (4%)	50	0,32	23,4	4,2	1,88
	60	0,62			1,82
	70	1,23			1,86
	80	2,67			1,96
Раствор ЭМ-12 ($9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	60	0,65	22,8	4,8	1,91
	70	1,20			1,82
	80	2,82			2,07
Раствор ЭМ-14 ($9,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	60	0,57	23,0	4,6	1,67
	70	1,06			1,61
	80	2,18			1,60
Эмульсия стирола, стабилизированная ЭМ-12 *	70	1,30	—	—	1,97
Раствор ОП-10 ($8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л)	70	1,38	—	—	2,09

* Мольное соотношение стирол : эмульгатор = 400:1.

** Разность энергий активации разложения персульфата в воде и в растворе эмульгатора.

По аналогии с мицеллярным катализом [6] эффективную константу связывания персульфата в комплексе с эмульгатором можно определить как

$$K_e = \frac{[BS]}{([S_x] - [BS])[B]}, \quad (1)$$

где $[BS]$ — концентрация комплексов эмульгатор — субстрат, $[S_x]$ — стехиометрическая концентрация субстрата, $[B]$ — концентрация комплексообразователя.

Для наблюдаемой константы скорости разложения персульфата

$$k_\psi = \frac{k_0 + k_b K_e [B]}{1 + K_e [B]} \quad (2)$$

или в линейной форме

$$\frac{1}{k_\psi - k_0} = \frac{1}{k_b - k_0} + \frac{1}{(k_b - k_0) K_e [B]} \quad (3)$$

Для определения констант связывания K_e и констант скорости разложения персульфата в комплексе с эмульгатором k_b использовали зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации эмульгатора, так как можно считать, что $[B] = \alpha c_{em}$, где α — степень протонирования поверхности-активного вещества, зависящая от pH среды. Результаты такого исследования приведены на рис. 3. Значения K_e и k_b , найденные после обработки данных методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2.

Из данных рис. 2 видно, что скорость полимеризации стирола в системе, стабилизированной эмульгатором-сомномером, значительно выше, чем при использовании обычного предельного неионогенного эмульгатора ОП-10, хотя скорость распада инициатора ниже. Ускорение реакции поли-

меризации в этом случае может происходить потому, что отсутствует стерическое препятствие при переходе радикалов из водной фазы в углеводородную, увеличивается концентрация реакционноспособного мономера в зоне реакции, так как мономер-эмulsгатор располагается на границе раз-

Таблица 2
Влияние концентрации эмульгатора на разложение $K_2S_2O_8$ при 70°

Эмульгаторы	$c_{\text{ЭМ}} \cdot 10^4$, моль/л	$k_\Phi \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	$k_b \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	$K_e \cdot 10^{-2}$, л/моль	Эмульгаторы	$c_{\text{ЭМ}} \cdot 10^4$, моль/л	$k_\Phi \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	$k_b \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	$K_e \cdot 10^{-2}$, л/моль
ЭМ-12	0,5	0,70			ОП-10	1,0	0,78		
	1,0	0,75				2,0	0,86		
	2,5	0,85	2,07	6,40		4,0	1,08	2,15	8,15
	5,0	1,01				6,0	1,25		
	10,0	1,20				8,0	1,38		

дела фаз, и распад инициатора локализуется непосредственно вблизи реакционноспособных групп, что может приводить к преимущественному зарождению кинетической цепи при взаимодействии инициатора с эмульгатором-сомономером.

Можно отметить также ускорение процесса разложения персульфата в полимеризационной системе по сравнению с растворами эмульгатора. Влияние мономеров на скорость разложения инициатора отмечалось также и для других полимеризационных систем [1].

Новомосковский филиал
Московского химико-технологического
института им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
20 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Елисеева, С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, А. В. Лебедев, Эмульсионная полимеризация, «Химия», 1976, стр. 35.
2. В. А. Волков, Л. А. Сигунова, Коллоидн. ж., 33, 496, 1971.
3. Р. В. Родионова, В. А. Волков, Е. Н. Гурьянова, Н. И. Гришко, О. Н. Воробьева, В. С. Лязина, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 18, 1388, 1975.
4. А. М. Торопцева, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 416.
5. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 48.
6. Е. Фендлер, Дж. Фендлер, В сб. Методы и достижения в физико-органической химии, «Мир», 1973, стр. 222.

УДК 541.64:539.2:547.462

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛНОРБОРНЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

*Иорданская Л. И., Стоцкая Л. Л., Кренцель Б. А.,
Игнатюк В. К., Одиночков В. Н.*

Винилнорборнен (5-винилбицикло-2,2,1-гептен-2) — соединение, в силу своих структурных особенностей не полимеризующееся по свободнорадикальному механизму. Донорно-акцепторное взаимодействие между винилнорборненом — мономером-донором и малеиновым ангидридом — мономером-акцептором позволяет вовлечь винилнорборнен в процесс радикальной чередующейся сополимеризации.