

Поскольку интенсивности компонентов дублета и, следовательно, доли тех и других диад в полимерной цепи одинаковы, можно сделать вывод о том, что макромолекулы цианэтилового эфира ПВС имеют атактическое строение. Это согласуется с тем, что исходный ПВС тоже является атактическим.

Таким образом, спектр ЯМР ^{13}C цианэтилового эфира ПВС позволяет определять содержание остаточных гидроксильных групп (или винилспиртовых звеньев) в полимере и стереохимическую конфигурацию звеньев его макромолекул.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
24 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Parol, T. Prot, J. Konwerska Hrabowska, Polimery-Tworzywa Wielkoczasteczkowe, 21, 63, 1976.
2. Г. Леви, Г. Нельсон. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13, «Мир», 1975.
3. Y. Inoue, R. Chujo, A. Nishioka, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 393, 1973.

УДК 541.64:547 (538.141+416)

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ НА СКОРОСТЬ ИНИЦИРОВАНИЯ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Григорян Дж. Д., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М.

Изучение кинетики эмульсионной полимеризации стирола в присутствии инициирующих систем персульфат калия (ПК) — триэтаноламин(I), этилдиэтаноламин(II), диэтилэтаноламин(III) и триэтиламин(IV) показало [1], что скорость полимеризации w_n повышается с увеличением числа оксигрупп в молекуле амина, причем с возрастанием начальных концентраций инициатора I наступает запределивание w_n .

По существующим в литературе топохимическим моделям эмульсионной полимеризации причина запределивания w_n объяснена по-разному.

В одной из моделей, предложенной Смитом — Юэртом [2], предполагается, что первичные радикалы R_\cdot образуются в воде и захватываются мицеллами и латексными частицами. Из предложенного ими уравнения не следует, что при $[I]_0 \geq [I]_{\text{пред}}$ w_n становится независимой от $[I]_0$.

Согласно развитому Медведевым представлению о топохимической картине эмульсионной полимеризации, адсорбционные слои эмульгатора играют определяющую роль в кинетике полимеризации. При относительно малых значениях концентраций инициатора и эмульгатора экспериментальные данные согласуются с выведенными им уравнениями общей скорости полимеризации [3]. В дальнейшем [4] Медведев, исходя из предположения о распределении инициатора между водной фазой и слоями эмульгатора, предложил новое уравнение скорости полимеризации объясняющее запределивание w_n с увеличением $[I]$.

Мелконяном на примере эмульсионной полимеризации хлоропрена выдвинуто положение, согласно которому генерация R_\cdot протекает преимущественно в гидратированных зонах слоя эмульгатора с низкой энергией активации, и запределивание w_n при относительно больших концентрациях инициатора I объясняется насыщением слоев эмульгатора молекулами инициатора [5]. Однако предположение о насыщении мицелл и слоев эмульгатора в этих работах экспериментально не подтверждено.

По сей день в литературе нет единого мнения относительно влияния эмульгатора на генерацию первичных радикалов. Так, в работе [6] опре-

делена скорость распада ПК в присутствии анионоактивного эмульгатора лаурата натрия. Показано, что генерация $R_{\text{и}}$ протекает в воде, и распад ПК описывается уравнением первого порядка. Наличие стирола, лаурата натрия, а также латекса не влияет на кинетику распада ПК. В работе [7] показано, что домицеллярные и послемицеллярные концентрации лаурата калия увеличивают скорость распада ПК в ~1,5–2 раза. Авторы считают,

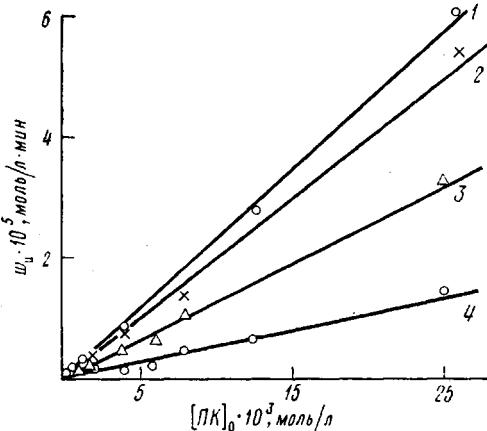


Рис. 1

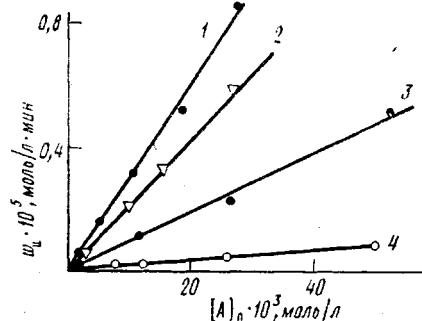


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость w_i от $[\text{ПК}]_0$ при постоянных концентрациях амина и эмульгатора: 1 – I, 2 – II, 3 – III, 4 – IV

Рис. 2. Зависимость w_i от $[A]_0$ при постоянных концентрациях эмульгатора и персульфата калия: 1 – I, 2 – II, 3 – III, 4 – IV

что увеличение скорости связано с индуцированным распадом ПК и обусловлено взаимодействием лаурат калия – ПК, а не мицеллярным катализом. Однако в присутствии эмульсии стирола ПК распадается в 2,5–3 раза быстрее, чем в воде. Данные, полученные в эмульсиях иодометрическим анализом непрореагировавшего персульфата, по нашему мнению, не являются достаточно надежными.

С целью выяснения роли эмульгатора нами изучена кинетика генерации первичных радикалов при эмульсионной полимеризации стирола, инициированной не только ПК, а также окислительно-восстановительными инициирующими системами ПК – амины.

В первой серии опытов методом ингибиции было исследовано влияние анионоактивных $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30), $C_{12}H_{25}SO_4Na$, а также неионогенного оксиэтилированного цетилового спирта (ОЦ-30) на скорость инициирования w_i полимеризации стирола в водных эмульсиях. Очистка реагентов и методика проведения эксперимента подробно описаны в работе [1]. В качестве ингибитора был применен стабильный иминоксильный радикал 2, 2, 6, 6-тетраметил-4-окси-пиперидин-1-оксил ($R_{\text{ст}}$). Скорость инициирования определяли по уравнению

$$w_i = \frac{[R]_{\text{ст}}}{\tau}, \quad (1)$$

где $[R]_{\text{ст}}$ – концентрация стабильного радикала, τ – индукционный период.

При наличии вышеуказанных эмульгаторов и в отсутствие аминов w_i описывается уравнением

$$w_i = k_i [\text{ПК}]_0 \quad (2)$$

Из температурной зависимости констант скоростей инициирования рассчитаны энергии активации E_a . В табл. 1 приведены значения k_i и E_a . Эти значения совпадают с соответствующими величинами, полученными при гомолизе ПК в воде [8] и в водно-спиртовом растворе [9]. Они согласуются также с данными работы [6].

Во второй серии опытов исследовали влияние вышеуказанных аминов и персульфата калия на w_i при полимеризации стирола в водных эмульсиях.

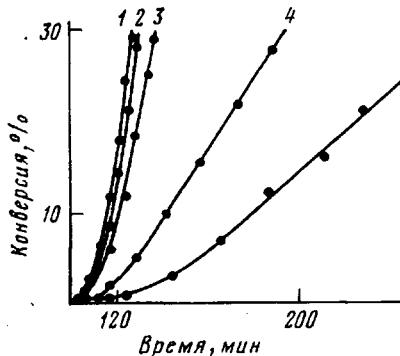


Рис. 3. Кинетические кривые зависимости w_i стирола от концентрации эмульгатора при постоянных концентрациях персульфата калия и триэтаноламина. Концентрация эмульгатора 6 (1), 4 (2), 3 (3), 1 (4), 0,5% (5)

ях Е-30. Концентрационную зависимость изучали при 30°. Начальные концентрации реагентов изменяли в широком интервале, охватывая и указанные в работе [1] концентрации, при которых наблюдалось запределивание w_i . Зависимость w_i от $[PK]_0$ изучалась при постоянных концентрациях амина ($125 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и эмульгатора (2%), а зависимость w_i от концентрации амина — при постоянных концентрациях ПК ($17 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и эмульгатора 2% (по водной фазе). Зависимости w_i от концентрации персульфата калия и амина изображены на рис. 1 и 2 соответственно, откуда следует: 1) во всем концентрационном интервале не наблюдается насыщения слоев эмульгатора инициатором, так как $w_i \sim [PK]_0 [Амин]_0$; 2) w_i повышается с увеличением числа оксигрупп в молекуле амина.

Было изучено также влияние концентраций Е-30 на w_i (при постоянных концентрациях $[1]_0 = 125 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[PK]_0 = 17 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $[R]_{ct} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Из рис. 3 видно, что величина индукционного периода практически не зависит от концентрации эмульгатора, хотя w_i при его низких концентрациях увеличивается, а при относительно больших концентрациях практически не зависит от концентрации эмульгатора. Следовательно, w_i можно описать уравнением

$$w_i = k_i [Амин]_0 [PK]_0 \quad (3)$$

Независимость w_i от концентрации эмульгатора еще не является строгим доказательством отсутствия влияния последнего на w_i . Поэтому нами определялась скорость инициирования радикально-цепного окисления вышеуказанных аминов персульфатом калия в водных растворах в отсутствие Е-30 по убыли концентрации R_{ct} методом ЭПР. Определялась также скорость инициирования полимеризации акриламида в воде, указанными инициирующими системами персульфат — амины в отсутствие и в присутствии Е-30 [10]. В табл. 2 приведены значения констант скоростей инициирования. На основании этих данных можно сделать выводы, представляющие интерес для выяснения некоторых вопросов относительно механизма реакций амин — персульфат.

Основной вывод, вытекающий из данных табл. 1 и 2 состоит в том, что мицеллы практически не влияют на кинетику и механизм распада изученных нами водорастворимых инициаторов. Кроме того, слои мицелл не насыщаются инициатором.

Из данных табл. 2 следует также, что с увеличением числа спиртовых групп в молекуле третичных аминов увеличиваются константы скорости

первичного акта окисления персульфатом. Это объясняется тем, что при замене Н на OH уменьшается потенциал ионизации молекулы, что должно привести к увеличению константы скорости реакции, выражющейся уравнением $k = A - B[\text{ПИ}]^*$ [11].

В то же время наличие OH-группы в молекуле амина приводит к стабилизации аминного радикала благодаря образованию внутримолекулярной водородной связи между водородом OH-группы и имеющейся в ради-

Таблица 2
Значения k_i и E_i , полученные различными методами

Методы	k_i при 26° , мин^{-1}			
	I	II	III	IV
ЭПР в отсутствие эмульгатора и мономеров	0,10	0,087	0,062	0,020
По полимеризации акриламида в воде без эмульгатора	0,12	0,093	0,069	0,020
По полимеризации акриламида в присутствии Е-30	0,13	0,095	0,069	0,021
По полимеризации стирола в присутствии Е-30	0,10	0,077	0,043	0,010
	E_i , ккал/моль			
	16,5±0,35	15±0,2	15,7±1,1	16,1±1,1

кале амина свободной валентностью. Авторами работы [12] определена константа скорости k_{O_2} элементарного акта $O_2 + RN\text{CCH}_2\text{OX}$, где X=CH₃ или H. Оказалось, что k_{O_2} больше, когда X=CH₃. В пользу такого заключения можно привести результаты работы [13], где установлено наличие клеточного эффекта при окислении триэтиламина персульфатом. При реакции ПК с соединениями I-III клеточного эффекта почти нет. По-видимому, с уменьшением числа оксигрупп в молекуле амина, а также пассивности стирольного радикала по сравнению с акриламидным радикалом наряду с актами стирол⁺+R_{c·} → гибель и Амин⁺+R_{c·} → гибель имеется акт стирол⁺+Амин[·] → гибель, который в принципе может привести к удлинению периода индукции, т. е. к получению меньшего значения скорости инициирования.

Что касается вопроса об уменьшении порядка полимеризации по инициатору с увеличением [I]₀, то, по-видимому, оно обусловлено увеличением вероятности обрыва цепей первичными радикалами.

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию
11 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, Высокомолек. соед., **B16**, 540, 1974.
2. R. H. Ewart, W. V. Smith, J. Chem. Phys., **16**, 592, 1948.
3. С. С. Медведев, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 5.
4. S. S. Medvedev, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1971, p. 46.
5. Л. Г. Мелконян, Докторская диссертация, Ереван, Гос. ун-т, 1968.
6. M. R. Grancio, D. I. Williams, J. Polymer Sci., **8**, A-1, 2733, 1970.
7. М. С. Рябова, С. Н. Саутин, Н. И. Смирнов, Ж. прикл. химии, **50**, 1719, 1977.
8. J. Kolthoff, J. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3055, 1951.
9. Н. М. Бейлерян, А. Г. Хачатрян, О. А. Чалтыкян, Арм. химич. ж., **23**, 575, 1970.
10. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. З. Бояджян, Арм. химич. ж., **28**, 522, 1975.
11. О. А. Чалтыкян, Р. П. Меликsetyan, Н. М. Бейлерян, Арм. химич. ж., **22**, 869, 1969.
12. Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликsetyan, О. А. Чалтыкян, Докл. АН АрмССР, **54**, 224, 1972.
13. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Г. Д. Акопян, Арм. химич. ж., **25**, 644, 1972.

* [ПИ] – потенциал ионизации.