

УДК 678.746.22 : 66.095.262.3

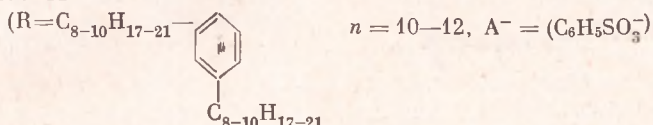
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ИВАНЧЕВ, В. Н. ПАВЛЮЧЕНКО, Д. А. РОЖКОВА

**ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ТИПА АЛКАМОНОВ
КАК КОМПОНЕНТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ В ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 15 I 1973)

Известно, что алкамоны — соединения общей структуры $R(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n \cdot \text{OCH}_2\text{N}^+\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{A}^-$ ускоряют некоторые радикальные реакции, например, вулканизацию каучуков ⁽¹⁾. Хорошая растворимость в воде, поверхностно-активные свойства, наличие четвертичного азота позволяют предположить активирующее действие такого типа соединений на кинетику радикальных реакций в эмульсионных системах ⁽²⁾. В связи с этим в настоящей работе нами рассмотрена возможность использования алкамонов — выравнителя А



и алкамона ДС ($R = \text{C}_{12-18}\text{H}_{25-37}$, $n = \text{O}$, $\text{A}^- = \text{CH}_3\text{SO}_3^-$) в качестве эмульгаторов, активирующих распад инициатора (гидроперекиси кумола) при эмульсионной полимеризации стирола..

Используемые алкамоны очищали от низкомолекулярных примесей (диэтиламина) путем вакуумирования (0,5 мм рт. ст.) при 60° в течение 12 час. Гидроперекись кумола (ГПК), стирол и этилбензол, очищенные по общеизвестным методикам, имели физико-химические константы, соответствующие литературным данным. При исследовании кинетики разложения ГПК в водных растворах алкамонов концентрацию гидроперекиси определяли иодометрическим методом ⁽³⁾. Кинетику эмульсионной полимеризации стирола исследовали dilatометрически при соотношении фаз мономер : вода = 1 : 7 ⁽⁴⁾. Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрически. Размеры латексных частиц определяли методом светорассеяния ⁽⁵⁾.

На рис. 1 представлена зависимость скорости разложения ГПК в водных растворах исследуемых алкамонов от величины pH среды. Как видно из приведенных данных (кривые 1 и 2), высокие скорости распада ГПК наблюдаются как в кислой, так и в щелочной средах. Ускорение реакции в области низких значений pH может быть связано с кислотным катализом разложения ГПК ⁽⁶⁾, о чем свидетельствует образование в реакционной смеси фенола и ацетона, обнаруженных нами методом газожидкостной хроматографии. О протекании каталитического распада ГПК в исследуемых нами системах свидетельствует довольно быстрое разложение гидроперекиси в чистой воде при низких pH и полное отсутствие распада в нейтральной и щелочной средах (рис. 1, кривая 4). Однако при распаде ГПК в кислой среде нельзя исключить частичное влияние коллоидно-химических факторов, которые оптимальны для катионоактивных ПАВ именно при низких pH. Сопоставление скоростей разложения ГПК в растворе эмульга-

тора и в воде позволяет оценить вклад каталитического распада в общую скорость разложения.

Следует подчеркнуть, что в щелочной среде также наблюдаются повышенные скорости распада ГПК в растворах алкамонов, причем эти данные нельзя объяснить влиянием коллоидных свойств эмульгатора, поскольку в растворе некаля распад гидроперекиси в этих условиях практически не идет (рис. 1, 3). Обращает на себя внимание anomalно низкая энергия

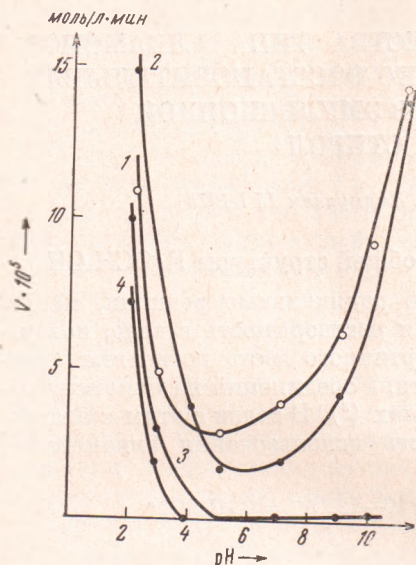


Рис. 1

Рис. 1. Влияние pH на скорость распада ГПК. [ГПК] = 0,02 мол/л, [эмульгатор] = 0,026 мол/л, температура 90° С; 1 — алкамон ДС; 2 — выравниватель А; 3 — некаль; 4 — без эмульгатора

Рис. 2. Влияние концентрации алкамона ДС на скорость полимеризации стирола (1) и молекулярный вес полимера (2). Отношение фаз мономер — вода = 1 : 7 [ГПК] = 0,01 мол на 1 л стирола; [алкамон ДС] = 0,026 мол/л, водная фаза, pH 11, температура 60° С

Рис. 3. Влияние pH среды на скорость полимеризации стирола (1), размер (2) и число латексных частиц (3). Соотношение фаз мономер — вода = 1 : 7; [ГПК] = 0,01 мол на 1 л стирола; [выравниватель А] = 0,026 мол/л, водная фаза, температура 60° С

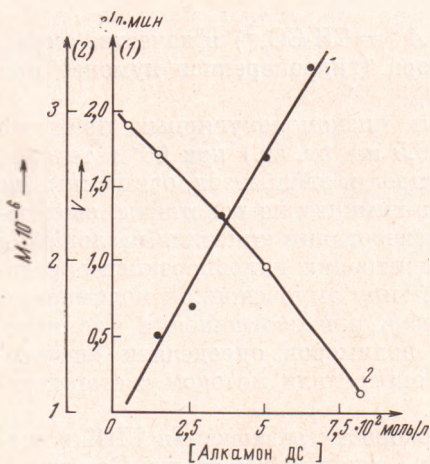


Рис. 2

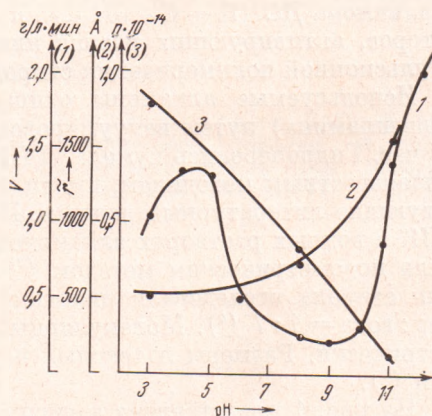
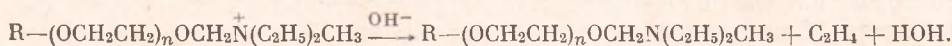


Рис. 3

активизации разложения ГПК (15,0 ккал/моль) при высоких значениях pH, а также повышение поверхностного натяжения раствора алкамона в процессе реакции, которое, по-видимому, связано с частичным разрушением ионогенной части эмульгатора.

Все перечисленные факты хорошо объясняются образованием в реакционной смеси окислительно-восстановительной системы типа амингидроперекись⁽⁷⁾. Образование третичного амина происходит в результате гофмановского расщепления алкамона под влиянием гидроксильных ионов⁽⁸⁾:



Известно, что для осуществления гофмановского расщепления требуются высокие температуры и значительные концентрации щелочного агента. Поэтому возможность обнаруженного нами расщепления в сравнительно мягких условиях в растворе алкамона может быть связана с эффектом мицеллярного катализа⁽⁹⁾, обусловленного концентрированием реагирующих компонентов в мицеллах и созданием благоприятных стерических условий для протекания реакции, а также стабилизацией переходного состояния карбанионного характера положительно заряженной мицеллой. Следует учесть, что концентрирование одного из реагирующих компонентов — алкамона происходит в результате мицеллообразования данного ПАВ, а концентрирование другого — гидроксильных ионов, вероятно, вызвано в первую очередь электростатическим взаимодействием последних с положительно заряженными мицеллами. Доказательством протекания реакции только в мицеллах может служить полное отсутствие распада ГПК в щелочном растворе тетраметиламмонийбромида, являющегося низкомолекулярным аналогом алкамонов. Следует отметить, что гофмановское расщепление в исследуемых системах протекает с достаточно высокими скоростями и не является лимитирующей стадией разложения ГПК, так как реакция распада имеет первый порядок как по гидроперекиси, так и по алкамону.

Исследованная нами окислительно-восстановительная система может быть с успехом использована для инициирования эмульсионной полимеризации в щелочной среде, причем, полимеризация должна характеризоваться рядом особенностей, так как алкамон будет одновременно выполнять две функции — эмульгатора и компонента окислительно-восстановительной пары. Действительно, наблюдаемый нами, необычный для эмульсионной полимеризации антибатный ход зависимостей скорости полимеризации стирола и молекулярного веса образующегося полимера от концентрации алкамона (рис. 2) является прямым доказательством непосредственного участия эмульгатора в инициировании полимеризации. Это подтверждается также весьма низким значением энергии активации полимеризации стирола (11,2 ккал/моль для алкамона ДС и 11,7 для выравнивателя А).

Особенности строения эмульгатора приводят также к ряду кинетических и топохимических особенностей полимеризации стирола. Из рис. 3 видно, что при повышении pH происходит резкое увеличение размера латексных частиц и уменьшение их числа, что связано с разрушением ионогенной части алкамона, однако латексы, стабилизированные выравнивателем А, сохраняют устойчивость благодаря стабилизации системы за счет неионогенной части эмульгатора — $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n^-$. Латексы, полученные в присутствии алкамона ДС ($n=0$), в щелочных средах обладают гораздо меньшей устойчивостью. Интересной особенностью эмульсионной полимеризации стирола в присутствии алкамонов, вытекающей из природы рассмотренной нами редокс-системы, является увеличение скорости полимеризации в области высоких значений pH при одновременном уменьшении числа частиц (рис. 3).

Довольно высокие скорости полимеризации в кислых средах можно объяснить чисто коллоидно-химическими факторами — уменьшением размера латексных частиц и увеличением их числа. Некоторое снижение скорости при $\text{pH} < 5$, по-видимому, связано со значительным вкладом в разложение инициатора каталитического распада.

Учитывая, что изученные нами ПАВ обладают способностью активировать эмульсионную полимеризацию, а также являются хорошими антистатическими веществами⁽¹⁾ и, как указывалось выше, агентами, ускоряющими вулканизацию каучуков, что может положительно отразиться на характеристиках образующихся полимеров, они уже в настоящее время могут найти широкое применение благодаря их доступности и экономичности.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Блох, Ч. Л. Меламед и др., *Каучук и резина*, № 5, 14 (1968).
- ² А. И. Юрженко, Н. Я. Иванова, В. Д. Енальев, *ДАН*, **123**, 324 (1958); С. Н. Трубицина, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, **7**, 1968 (1965); А. И. Юрженко, В. А. Вильшанский и др., *ДАН*, **189**, 580 (1969).
- ³ В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич и др., *Анализ полимеризационных пластмасс*, М.—Л., 1965, стр. 315. ⁴ А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, *Колл. журн.*, **22**, 121 (1960).
- ⁵ *Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ*, ред. Р. Э. Нейман, М., 1972, стр. 46. ⁶ Э. Дж. Э. Хавкинс, *Органические перекиси*, М.—Л., 1964, стр. 129. ⁷ L. Horner, E. Schwenk, *Lieb. Ann. Chem.*, **566**, 69 (1950).
- ⁸ Л. Физер, М. Физер, *Органическая химия*, **1**, М., 1966, стр. 606. ⁹ М. Г. Гольдфельд, Р. М. Давыдов, *ЖФХ*, **46**, 1641 (1972).