

УДК 541.64:542.952

А.С.АСЛАНЯН, С.О.НАЛЧАДЖЯН, Н.М.БЕЙЛЕРЯН

## ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛДОДЕЦИЛАМИНА (ДДА) НА СКОРОСТЬ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

### III. Об автоускорении в присутствии ДДА

Количественно обсуждены зависимости скорости полимеризации метилметакрилата, инициированной системой персульфат-калия — триэтаноламин, средних молекулярных масс полученных полимеров и степени самоускорения процесса от концентрации ДДА.

Показано, что ДДА, реагируя с первичными радикалами  $SO_4^{\cdot-}$ , в водной фазе замедляет процесс, но увеличивает среднюю молекулярную массу, следовательно, с увеличением концентрации ДДА самоускорение становится более заметным. Вероятно, кроме отмеченных в статье реакций, существуют еще элементарные реакции, при учете которых обсуждение будет более строгим.

Известно, что третичные амины увеличивают скорость распада пероксидов преимущественно с образованием радикалов [1]. Некоторые системы амин — пероксид успешно применяются в качестве низкотемпературных инициаторов радикальной полимеризации виниловых и диеновых мономеров в гомогенных средах и в эмульсионных растворах [1,2]. В отличие от полимеризации в растворах при ЭП в системе имеется эмульгатор. В принципе последним может быть ПАВ, содержащее атом азота. Такие эмульгаторы обладают рядом интересных свойств. В частности, при применении эмульгатора, содержащего четвертичную аммониевую группу, был получен синдиотактический полиметилметакрилат (ПММА) [3]; было установлено также ускоряющее действие применяемого эмульгатора на процесс полимеризации.

В настоящей работе нами ставилась цель определить влияние маслорастворимого поверхностно-активного вещества (ПАВ) ДДА [4] на эмульсионную полимеризацию (ЭП) метилметакрилата (ММА), которая проводилась в присутствии неионогенного эмульгатора ОС — 20. Таким путем были изучены последствия нахождения третичного амина в слое эмульгатора, а также способность ДДА регулировать свойства ПММА подобно додецилмеркаптану [5] и жирным спиртам [6].

Предварительные опыты показали, что ДДА в сочетании с персульфатом калия (ПК) не образует окислительно-восстановительную систему, так как практически не влияет на скорость инициирования. Поэтому дальнейшие опыты проводились с применением в качестве инициирующей системы ПК с триэтаноламином (ТЭоЛА) [7], чтобы обеспечить проведение полимеризации при сравнительно низких температурах ( $293 \div 313$  К).

Кинетика полимеризации исследовалась dilatометрическим методом при следующих условиях: соотношение водной фазы к мономерной 2:1, концентрация эмульгатора (Эм) — 3% (от водной фазы), ПК — ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л) при разных концентрациях ТЭоЛА и ДДА. Температу-

ра 303 К. Полимеризация приостанавливалась при достижении 50% конверсии путем добавления 1,5% метанольного раствора гидрохинона, полимер выделялся для определения молекулярной массы ( $\bar{M}_v$ ). Использован вискозиметрический метод [8].

Установлено, что в указанных условиях полимеризация протекает с самоускорением, поэтому в качестве кинетического параметра для количественного изучения этого явления определялась скорость, соответствующая 30% конверсии по ранее описанной методике [9]. В таблице приведены результаты опытов.

$10^2 \cdot [ТЭА]_0$	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0			
$10 \cdot \sqrt{[ТЭА]_0}$	0,5	0,71	1,0	2,41	2,0			
$10^2 \cdot [ДДА]_0$ , моль/л	0	0	0	0	0	0,5	1,0	2,0
$W_{пол}$								
% конв. мин <sup>-1</sup>	0,7	1,1	1,43	2,2	3,1	1,36	1,07	0,78
$10^{-6} \cdot \bar{M}_v$	5,45	7,35	3,9	3,75	5,86	5,75	7,45	8,91

Зависимость  $W_{пол}$  от  $\sqrt{[ТЭА]_0}$  графически выражается прямой, пересекающей ординат в точке, близкой к началу координат (рис.1.).

Прямолинейная зависимость  $W_{пол}$  от  $[ТЭА]_0^{\frac{1}{2}}$  свидетельствует о преобладании квадратичного механизма обрыва цепей вследствие существования обмена свободными радикалами между частицами [10].

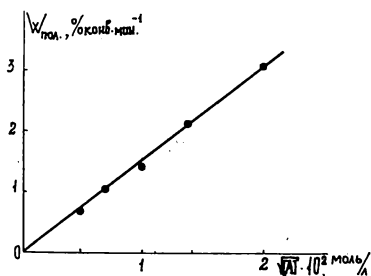


Рис.1. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации ММА от  $\sqrt{[ТЭА]_0}$  при условии:  $[ММА] = 33,3\%$ ;  $[ПК]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ , моль/л;  $[ОС-20]_0 = 3\%$ ,  $t = 30^\circ\text{C}$ .

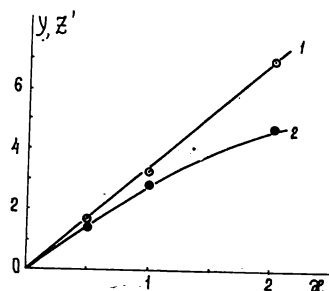


Рис.2. Зависимость экспериментальных значений  $y(1)$  и  $Z'(2)$  от аналитической концентрации ДДА (моль/л)  $x$ .

ДДА уменьшает скорость реакции полимеризации, одновременно приводит к росту  $\bar{M}_v$  ПММА. Это дает основу предполагать, что замедляющее действие ДДА проявляется вне полимерно-мономерных частиц (ПМИ). Для проверки этой гипотезы нами рассмотрена брутто-кинетическая закономерность при условии протекания процесса стационарно.

Из возможных реакций с участием образующихся в водной фазе первичных сульфатных ион-радикалов ( $R_0$ ) мы считаем преобладающими их реакции с ДДА (пассивация активного центра) и с молекулами ММА ( $M$ ). Последняя реакция приводит к образованию олигомерных радикалов, обладающих определенным гидрофильно-гидрофобным балансом. Эти олигомерные радикалы способны проникать в ПМЧ и там же расти.

Следует подчеркнуть, что именно из-за разрыхления мицелл в присутствии ДДА [4] последний появляется в водной фазе. Поэтому протекание реакции  $SO_4^{\cdot-} + \text{ДДА}$  в воде вероятно и его нельзя пренебречь

Таким образом

$$W_{\text{ин}} - K_1 [R_0] [\text{ДДА}]_0 - K_2 [R_0] [M] - W_{\text{об}} = 0, \quad (1)$$

где  $W_{\text{ин}}$  — скорость иницирования в водной фазе,  $K_1$  и  $K_2$  — константы скоростей реакции первичных радикалов ( $SO_4^{\cdot-}$ ) с ДДА и с мономерами,  $W_{\text{об}}$  — скорость обрыва в водной фазе.

Гибель поступающих в ПМЧ свободных радикалов происходит по квадратичному механизму (рис.1). Следовательно, имеем

$$K_2 [R_0] [M] - K_{\text{об}} [R]^2 = 0, \quad (2)$$

где  $[R]$  — концентрация свободных радикалов в ПМЧ и  $K_{\text{об}}$  — константа скорости обрыва цепей там же. Из (1) и (2) следует

$$[R] = \sqrt{\frac{W_{\text{ин}} - W_{\text{об}}}{K_{\text{об}}}} / \sqrt{B\kappa + 1}, \quad (3)$$

где  $B = (K_1 \alpha) / K_2 M$ ;  $\kappa$  — аналитическая концентрация ДДА. Концентрация ДДА в водной фазе принимается пропорциональной его аналитической концентрации ( $\kappa$ ),  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности. Скорость полимеризации пропорциональна  $[R]$  [11]. Следовательно,

$$W_0 / W_{\kappa} = \sqrt{B\kappa + 1}, \quad (4)$$

где  $W_0$  и  $W_{\kappa}$  — скорости в отсутствие ДДА и в его присутствии в количестве, соответствующем  $\kappa$ . Из (4) следует

$$y \equiv (W_0 / W_{\kappa})^2 - 1 = B\kappa. \quad (5)$$

Учитывая, что средняя степень полимеризации  $\bar{P}_{\kappa} / [R]$  [11], имеем  $\bar{P}_{\kappa} / \bar{P}_0 = \sqrt{B\kappa + 1}$ , откуда получается, что

$$z = B\kappa, \quad (6)$$

где  $Z = (\bar{P}_{\kappa} / \bar{P}_0)^2 - 1$ .

Зависимость экспериментальных значений  $y$  от  $\kappa$ , показанная на рис.2, выражается прямой, проходящей через начало координат. На этом же рисунке иллюстрирована зависимость экспериментальных значений  $z'$  от  $\kappa$ , где  $z' = (\bar{M}_{v(\kappa)} / \bar{M}_{v(0)})^2 = 1$ ;  $\bar{M}_{v(\kappa)}$  и  $\bar{M}_{v(0)}$  — вязкостные молекулярные массы полученных полимеров, соотношение которых приблизительно равно  $(\bar{P}_{\kappa} / \bar{P}_0)$ . Зависимость  $z'$  от  $\kappa$  выражается прямой, отклоняющейся от прямолинейности в области высоких  $\kappa$ .

Рассмотренное нестрогое количественное обсуждение кинетики процесса, которое дает возможность объяснить действие ДДА на  $W_{\text{пол}}$ , среднюю степень полимеризации и причины самоускорения, пока недостаточно для однозначного понимания наблюдаемого отклонения линейной зависимости  $z'$  от  $\kappa$  при сравнительно больших ДДА в рамках учтенных нами действий ДДА в ЭП ММА.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 17.06.1988.

1.Бей-  
свобо.  
ван, I  
2.Асл-  
метил  
закон  
№9, I  
3.Тру-  
тизмс  
4.Асл-  
мина  
средн  
систе  
5.Наз  
Дисс  
6.Угг  
— R  
7.Асл  
мети-  
вани  
8.Ця  
9.На-  
эмул  
10.Б  
вани  
т.41,  
11.Б

hwd  
щп  
цwf  
цбр  
и  
ГМ  
hng  
ntu

po  
tri  
po  
sh  
ra

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлерян Н.М. — Системы амин—перекись как источники свободных радикалов на свободные инициаторы радикальной полимеризации. Дисс. на соиск.уч.ст.докт.хим.наук. Ереван, ЕГУ, 1974.
2. Асланян А.С., Бейлерян Н.М., Налчаджян С.О. Кинетика эмульсионной полимеризации метилметакрилата, инициированная системами персульфат—амины. I. Макрокинетические закономерности в водных растворах пентадецилсульфоната натрия. — Арм.хим.ж., 1979, т.32, №9, с.699—703.
3. Трубицина С.Н., Маргаритова М.Ф., Медведев С.С. Получение синдиотактического полиметилметакрилата в водных эмульсиях. — ДАН СССР, 1966, т.166, №2, с.381—383.
4. Асланян А.С., Арутюнян Р.С., Налчаджян С.О., Бейлерян Н.М. Влияние диметилдодецилamina на скорость эмульсионной полимеризации метилметакрилата. II. Влияние ДДА на среднюю степень полимеризации, на ММР, тактичность ПММА и коллоидные свойства системы. — Уч.зап. ЕГУ, 1989, №1.
5. Налбандян Ю.Е. — Роль n-додецилмеркаптана в процессе эмульсионной полимеризации. Дисс. на соиск.уч.ст.канд.хим.наук. Ереван, ЕГУ, 1978.
6. Ugelstad J. and Hansen F.K., Kinetics and mechanism of emulsion polymerization. — Rubber Chem. and Technol., 1976, v.49, №3, p.536—609.
7. Асланян А.С., Бейлерян Н.М., Налчаджян С.О. Кинетика эмульсионной полимеризации метилметакрилата, инициированной системой персульфат—амины. II. О механизме инициирования. — Арм.хим.ж., 1980, т.33, №1, с.12—17.
8. Цянь—Жень—Юань. Определение молекулярных весов. М.: ИЛ, 1962, с.764.
9. Налчаджян С.О., Асланян А.С. Зависимость влияния полимерных молекул на кинетику эмульсионной полимеризации от их возраста. — Уч.зап. ЕГУ, 1986, №3, с.159.
10. Береснев В.Н., Фермор Н.А., Смирнов Н.И. Получение синтетических латексов с использованием в качестве эмульгаторов неионных поверхностно-активных веществ. — ЖПХ, 1968, т.41, вып.1, с.160—167.
11. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с.13.

## Ամփոփում

Քանակապես քննարկված է կալիումի պերսուլֆատ-տրիէթանոլամին համակարգով հարուցված մեթիլմետակրիլատի պոլիմերման արագության, ստացված պոլիմերի միջին մոլեկուլային զանգվածի և դիտված ինքնաարագացման աստիճանի կախումը դիմեթիլդոդեցիլամինի /ԴԴԱ/ կոնցենտրացիայից: Ցույց է տրված, որ վերջինս դանդաղեցնում է պրոցեսը ջրային ֆազում ռեակցիայով առաջնային  $SO_4^{\cdot-}$  ռադիկալների հետ, բայց մեծանում է պոլիմերման միջին աստիճանը, հետևաբար  $[ԴԴԱ]_0$ -ի մեծացման հետ ավելի է շեշտվում ինքնաարագացումը: Հավանաբար, բացի հոդվածում նշվածներից կան էլի տարրական ռեակցիաներ, որոնք հաշվի առնելու դեպքում քննարկումը կդառնա ավելի խիստ:

## SUMMARY

By a quantitative analysis of the dependence of emulsion polymerization rate of methylmetacrylate induced by kalium persulfate triethanolamine system and the mean molecular weight of the formed polymer on the concentration of dimethyldodecylamine (DDA) it has been shown that DDA behaves as an inhibitor by reacting with the primary radicals formed in the water phase.