

УДК 541.182:541.6'

Р. С. АРУТЮНЯН, Г. Д. АКОПЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОКСАМИНА С-60

Изучены процессы солюбилизации и сосолюбилизации стирола и метилметакрилата, а также их полимеризации и сополимеризации в водных растворах оксамина С-60. Показано, что закономерности коллоидного растворения и эмульсионной полимеризации зависят от структурных изменений системы оксамин—вода.

В работе [1] показано, что в водных растворах оксамина С-60 сферические мицеллы при концентрации оксамина $\sim 1,2\%$ переходят в форму эллипсоидов вращения, и этот переход отражается на кинетике эмульсионной полимеризации стирола. Согласно [2] солюбилизация является первичным этапом эмульсионной полимеризации (ЭП), и с этой точки зрения необходимо изучить зависимость солюбилизации от структурных изменений мицелл. Это дало бы дополнительную информацию о роли солюбилизации в процессе ЭП.

Нами изучены солюбилизация и сосолюбилизация, полимеризация и сополимеризация стирола и метилметакрилата в водных растворах—октадецил-N, N-ди (полиоксиэтиленгликоль) амина с техническим названием оксамин С-60 (ОКА). Оба эти мономера отличаются друг от друга растворимостью в воде. В качестве инициатора взят персульфат калия (ПК) с постоянной концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Очистка мономеров, ОКА и ПК проводилась по методикам, приведенным в [1, 3, 4]. Методика проведения экспериментов солюбилизации описана в [5]. Кинетику ЭП изучали dilatометрически при соотношении мономер—водная фаза 1:3 (по объему). При сосолюбилизации и сополимеризации соотношение стирол—метилметакрилат равно 7:3. Все измерения проводились при температуре $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Исследования показали, что структурные изменения, происходящие с мицеллой, влияют на процесс солюбилизации. С ростом концентрации ОКА величина солюбилизации изученных мономеров увеличивается (рис. 1, 2), причем влияние ОКА на рост величин их солюбилизации одинаково. Следует отметить, что метилметакрилат и стирол сильно отличаются друг от друга по дипольным моментам и растворимостью в воде, и поэтому метилметакрилат в основном должен локализоваться на гидрофильно-гидратированных зонах, а стирол в основном— в гидрофобном участке мицелл [6]. По-видимому, рост концентрации ОКА одинаково влияет и на увеличение гидрофильно-гидратированных и гидрофобных объемов мицелл. Как следует из рис. 1, 2, в обоих случаях рост величины и скорости солюбилизации при низких концентрациях ОКА больше, чем при его сравнительно высоких концентрациях. Рост величины солюбилизации стирола и метилметакрилата при концентрациях ОКА соответственно $0,5 \div 1,0\%$ и $2 \div 3\%$ сильно уменьша-

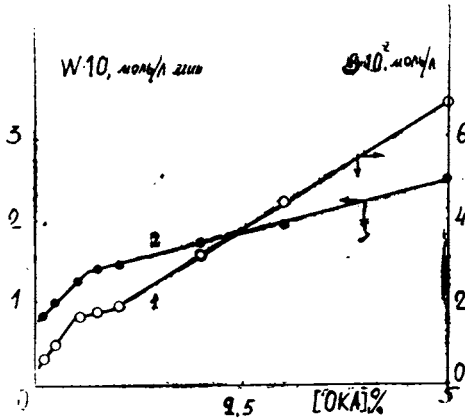


Рис. 1. Зависимость скорости (2) и величины солюбилизации (1) стирола от концентрации оксаминна.

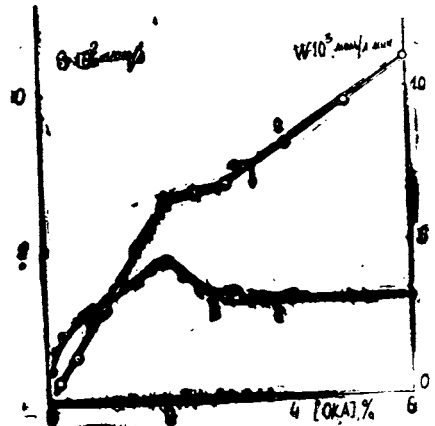


Рис. 2. Зависимость величины (2) и скорости (1) солюбилизации метилметакрилата от концентрации оксаминна.

ется. Для скорости солюбилизации стирола в указанном интервале концентрации ОКА наблюдается перелом (рис. 1), а скорость солюбилизации метилметакрилата при концентрации ОКА, равной 2%, принимает максимальное значение (рис. 2). Из полученных данных следует, что солюбилизирующая способность сферической формы мицелл больше, чем у ассиметрических мицелл. Излом на кривых концентрационных зависимостей скорости и величины солюбилизации (рис. 1, 2), вероятно, связаны с обратным действием солюбилизаторов на структуру или форму мицелл [7]. Эти два фактора определяют зависимость скорости солюбилизации обоих мономеров от концентрации ОКА (рис. 1, 2).

Экспериментальные данные показывают, что структурные изменения, происходящие в водных растворах ОКА, влияют на ЭП стирола и метилметакрилата [1] (рис. 3). При их гомополимеризации при концентрации ОКА, равной примерно 1%, наблюдается перелом на кривых зависимости скорости ЭП от концентрации ОКА [1] (рис. 3).

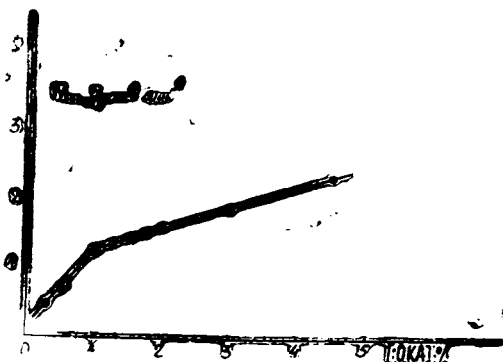


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата от концентрации оксаминна.

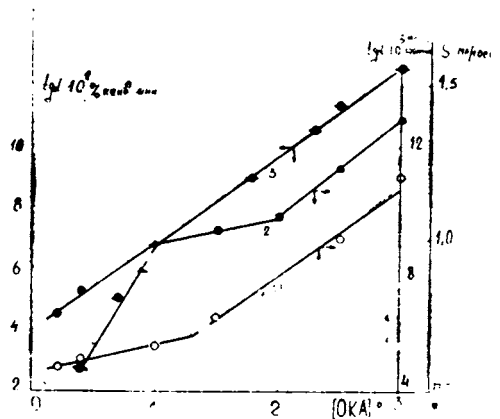


Рис. 4. Зависимость величины (2) и скорости (1) солюбилизации и скорости сополимеризации (3) стирола и метилметакрилата от концентрации оксаминна.

Кинетика совместной солюбилизации стирола и метилметакрилата также зависит от структурных изменений мицелл ОКА (рис. 4). Однако

в этом случае изменение скорости солюбилизации больше при высоких концентрациях ОКА в отличие от изменения скорости солюбилизации стирола или метилметакрилата в отдельности. Зависимость величины солюбилизации от концентрации ОКА аналогична зависимости величин солюбилизации стирола и метилметакрилата. Концентрационный интервал изменения структуры мицелл по сравнению с солюбилизацией стирола смещен к более высоким концентрациям ОКА, а по сравнению с солюбилизацией метилметакрилата—к его более низким концентрациям (рис. 1, 2, 4). Это свидетельствует о совместном влиянии стирола и метилметакрилата на структурные изменения мицелл ОКА. При совместной солюбилизации начальное соотношение стирол-метилметакрилат было равно 7:3, а в конце процесса—7,8:2,2, причем это соотношение не зависит от концентрации ОКА. Эти данные свидетельствуют о том, что как в ходе процесса сополимеризации, так и в равновесном состоянии в мицеллах находится больше молекул метилметакрилата, чем стирола. Если солюбилизация является первичным этапом ЭП, то кинетика ЭП во многом должна определяться закономерностями транспортировки мономеров в мицеллы. Исходя из данных солюбилизации можно было при низких конверсиях ожидать заметное увеличение количества метилметакрилата в составе сополимера, не зависящее от концентрации ОКА. Однако экспериментальные данные показывают, что соотношение стирол-метилметакрилат изменяется в изученном концентрационном интервале ОКА [1, 8]. Из рис. 2, 4 видно, что концентрация ОКА в соответствующих точках переломов на кривых зависимости скорости и величины солюбилизации и скорости ЭП от концентрации ОКА не совпадают. То же самое наблюдается и в случае стирола [1] (рис. 1). Зависимости скоростей солюбилизации и полимеризации и сополимеризации от концентрации ОКА различны (рис. 1—4). По нашему мнению, приведенные факты показывают, что солюбилизация не играет определяющей роли в ЭП.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 1.03.1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Акопян Г. Д. К вопросу о роли мицелл в эмульсионной полимеризации стирола.— Молодой научный работник ЕГУ, 1980, № 2, с. 189.
2. Harkins W. D. General theory of mechanism of emulsion polymerisation.—J. Polymer. Sci, 1950, v. 5, № 2, p. 217.
Юрженко А. И. Физико-химические исследования в области полимеризации углеводов в эмульсиях.—ЖОХ, 1946, т. 16, № 8, с. 1171.
3. Бейлерян Н. М., Григорян Дж. Д. Изучение кинетики эмульсионной полимеризации стирола, инициированной системами персульфат—амин.—Высокомолек. соед., 1974, т. 166, № 7, с. 540.
4. Асланян А. С., Бейлерян Н. М., Налчаджян С. О. Кинетика эмульсионной полимеризации метилметакрилата, инициированной системами персульфат—амины.—Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 699.
5. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М., Атанасян Е. Н., Симонян Л. Х. Влияние некоторых органических добавок на коллоидно-химические свойства пентадецилсульфоната натрия.—Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 8, с. 560.
6. Арутюнян Р. С., Атанасян Е. Н., Бейлерян Н. М. Коллоидно-химические свойства бинарных растворов смесей поверхностно-активных веществ.—Уч. записки ЕГУ, 1977, № 2, с. 88.
7. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исамура Т. Коллоидные поверхностноактивные вещества. М.: Мир, 1966, с. 167.
8. Акопян Г. Д., Бейлерян Н. М. Особенности эмульсионной полимеризации стирола в присутствии эмульгатора оксаминна С-60.—Арм. хим. ж., 1981, г. 34, № 9, с. 801.

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

**ՍՈՒՅՈՒԲԻԼԱՑՄԱՆ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
ՕՔՍԱՄԻՆ C—60-Ի ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ
Ա մ փ ո փ ու մ**

Ուսումնասիրված է օքսամին C—60-ի ջրային լուծույթներում ստիրոլի և մեթիլմետակրիլատի սոպոլիմերացումն ու պոլիմերացումը, ինչպես և նրանց համատեղ սոլյուբիլացումն ու պոլիմերացումը: Ցույց է տրված, որ սոլյուբիլացման ու էմուլսիոն պոլիմերացման օրինաչափությունները կախված են օքսամին-ջուր համակարգի կառուցվածքային փոփոխություններից: