

УДК 548.75+339.23+576.74+548.01

Յ. Ր. ՏԱՐՈՒՅԱՆ, Փ. Օ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТА НАТРИЯ,
ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ,
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Изучено влияние начальных концентраций реагентов – акрилата натрия (Na-Ak), персульфата калия, поливинилового спирта (ПВС) двух марок (отличающихся друг от друга содержанием остаточных ацетатных групп), а также pH среды и температуры на скорость полимеризации Na-Ak в водных растворах. Установлено отклонение кинетики полимеризации от идеального случая.

При изучении механизма инициирования цепей методом ингибиторов показано, что протекание процесса осложнено, возможно, участием ассоциатов, образующихся в результате взаимодействий между ПВС и Na-Ak, в элементарных актах роста и обрыва цепей.

Изучено также влияние температуры на степень растворимости полученных образцов и на их водопоглощение.

Введение. Ранее нами было показано, что механизм инициирования полимеризации акриламида (AA) [1] и акриловой кислоты (Ak) [2] в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) достаточно сложен. Однако в более вязкой среде уменьшается эффективность инициирования [2]. Установлено также наличие взаимодействий AA и Ak с ПВС (может быть в результате адсорбции этих мономеров на поверхности макромолекулы ПВС) [1–4], что приводит к снижению реакционной способности указанных мономеров.

Цель настоящей работы – ответить на вопрос: имеется ли взаимодействие между ПВС и акрилатом натрия (Na-Ak), если да, то влияет ли оно на кинетику полимеризации Na-Ak. Следует учесть, что, в отличие от AA и Ak, Na-Ak не димеризуется. Будучи солью, она диссоциирована и может подвергаться гидролизу.

Все изученные нами мономеры и соответствующие полимеры водорастворимые и обладают полиэлектролитными свойствами.

Экспериментальная часть. Инициатор персульфат калия (ПК) трехкратно перекристаллизовывался из бидистиллированного водного раствора (йодометрически определенная чистота 99,8%). Na-Ak получался нейтрали-

зацией Ак соответствующим количеством NaOH марки х. ч. Ак дважды перегонялась в инертной атмосфере под пониженным давлением ($n=1,4224$, $t_{\text{дв}} = 141^{\circ}\text{C}$ (1 атм), $d=1,062\text{г}/\text{мл}$).

Использовался ПВХ марки 7/2 (содержание остаточных ацетатных групп ~2% по массе) и марки 40/11 (~11%) [5]. В ряде случаев использовался также ПВХ марки 47/3 (~14–15%). Кислотность растворов определялась рН-метром *Yen way* с точностью до единиц.

$W_{\text{пол}}$ определялась dilatометрически. Сокращение объема рассчитывалось по формуле $V=[15,9-0,044(t-30)]$ мл/моль [6].

Для анализа экспериментальных данных использовались значения скорости в стационарной области. Температура определялась с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Скорость иницирования ($W_{\text{ин}}$) определялась методом ингибиторов. В качестве ингибитора использовался 2,2', 6, 6'-тетраметил-4-окси-пиперидин-1-оксил (RNO°).

Результаты и их обсуждение.

1. Зависимость $W_{\text{пол}}$ от природы ПВХ. Опыты ставились в следующих условиях: $[I^{\circ}]_0=1 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $[\text{PVC}]_0=3\%$ (по массе), $T=323\text{K}$. $[\text{Na-Ak}]_0$ варьировалась в интервале 0,5–1,0 M.

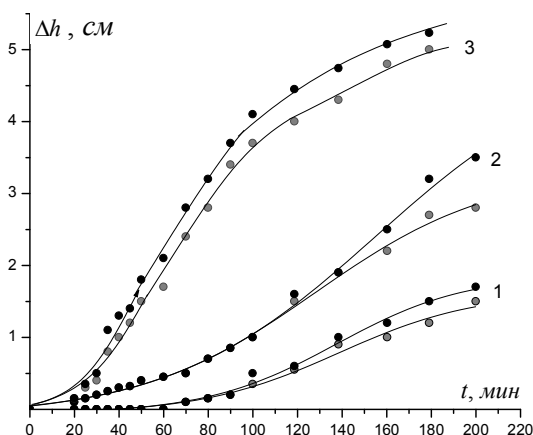


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации при $[\text{Na-Ak}]_0=0,5$ (1); 0,71 (2) и 1,0 M (3).
о ПВХ – 7/2; • ПВХ – 40/11.

2. Влияние $[\text{Na-Ak}]_0$ на $W_{\text{пол}}$. Использован ПВХ-7/2. Условия опытов те же. Полученные кинетические данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

$[\text{Na-Ak}]_0, \text{M}$	0,5	0,75	1,0	1,3	1,5	1,75	2,3	2,78	3,0
$10^3 W_{\text{пол}}, \text{M} \cdot \text{мин}^{-1}$	1,38	2,3	5,6	7,6	9,0	13,3	20,0	24,0	30,0
$10^3 W_{\text{пол}}/[\text{Na-Ak}]_0, \text{мин}^{-1}$	2,76	3,1	5,6	5,85	6,0	7,6	8,7	8,6	10,0

Эти данные удовлетворяют уравнению

На основании полученных данных построен график зависимости изменения высоты столбика в dilatометре (Δh) от времени полимеризации.

Из рисунка 1 следует:

- а) при малых превращениях природа ПВХ не оказывает влияния на кинетику полимеризации;
- б) при сравнительно глубоких превращениях ПВХ марки 40/11 несколько замедляет процесс.

Следует отметить, что в отсутствие ПК нет контракции, т.е. сокращения объема реакционной системы в результате взаимодействия Na-Ak + ПВХ.

$$W_{\text{пол}} = a[\text{Na-Ak}]_0 + b[\text{Na-Ak}]_0^2 \quad (1)$$

или

$$W_{\text{пол}} / [\text{Na-Ak}]_0 = a + b[\text{Na-Ak}]_0 \quad (2)$$

Построим зависимость по (2).

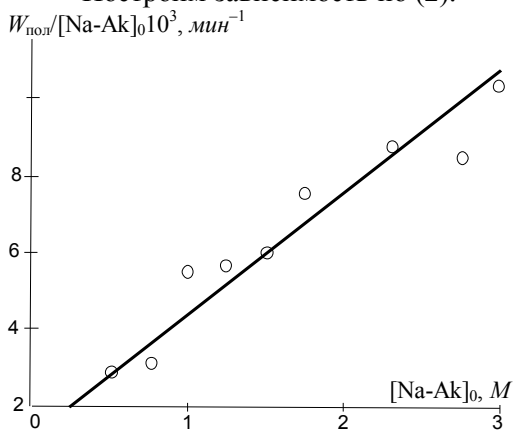


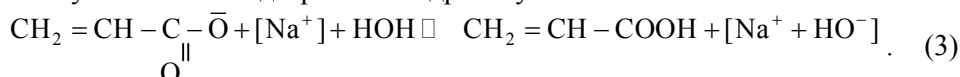
Рис. 2.

Из рис. 2 следует, что кинетические данные удовлетворяют уравнению (2), хотя имеется некоторый разброс точек.

Второй член (1) указывает на то, что в акте роста цепей участвуют димеры. Трудно, конечно, представить димеризацию Na-Ak, но возможна следующая трактовка.

Na-Ak – соль, которая является продуктом реакции между сильным основанием NaOH и слабой кислотой Ak ($K_{\text{Ак}} \sim 10^{-5}$), и

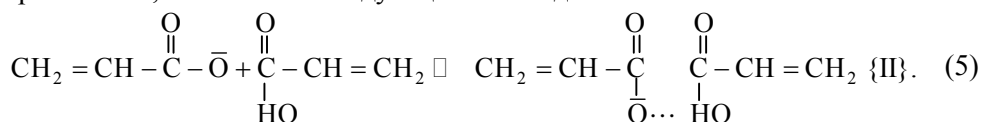
поэтому она может подвергаться гидролизу:



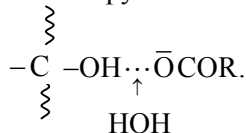
Известно, что Ак, как и любая карбоновая кислота, может димеризоваться:



Кроме этого, возможно и следующее взаимодействие:



Как I, так и II могут наряду с $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}^-$ участвовать в актах роста цепей, что и может привести к уравнению (1). Но все это не наблюдается в отсутствие ПВС. Чтобы выяснить возможность участия ПВС в процессах (3)–(5) нами проведен следующий опыт. При добавлении ПВС (~2%) к раствору 0,25 M Na-Ak наблюдается повышение pH раствора на 0,6 единиц. Можно полагать, что –ОН-группы ПВС способствуют гидролизу:



Кроме того, в присутствии ПВС η раствора увеличивается, что в принципе может способствовать димеризации.

Естественно полагать, что при подавлении (3) второй порядок по мономеру в (1) не получится.

Для уточнения этих предположений нами изучалось влияние NaOH на $W_{\text{пол}}$ при условии $m = [\text{NaOH}]_0 / [\text{Ак}]_0 \geq 1$. Полученные кинетические данные приведены в табл. 2. Условия оставались те же, только $[\text{Ак}]_0 = 1 \text{ M}$.

Таблица 2

m	1,0	1,5	2,0	2,5
$10^3 \cdot W_{\text{и\grave{e}}}, M \cdot \text{л} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	7,2	10,0	12,0	16,5

Эти данные указывают на то, что при избытке NaOH по отношению к Ак $W_{\text{пол}}$ увеличивается, что говорит в пользу вышепредложенной гипотезы. Дело в следующем. В результате гидролиза истинная концентрация Na-Ак уменьшается, что приводит к замедлению процесса. Кроме того, более активная мономерная форма заменяется на малоактивный димер, что тоже не способствует росту цепи. При добавлении NaOH эти негативные процессы уменьшаются. Надо учесть еще и следующий факт: NaOH может способствовать, как упоминалось выше, стабилизации аниона Na-Ак, содержащегося в макрорадикалах. Таким образом, квадратичный обрыв отрицательно заряженных макроцепей также будет затруднен.

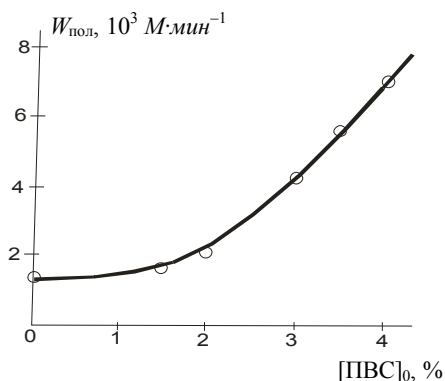


Рис. 3. Зависимость $W_{\text{пол}}$ от $[\text{ПВС}]_0$ при $[\text{Ак}]_0 = [\text{NaOH}]_0 = 0,5 \text{ М}$.

4. Влияние $[\text{ПК}]_0$ на $W_{\text{пол}}$. На основании кинетических данных построен график зависимости $W_{\text{пол}}$ от $[\text{ПК}]_0^{1/2}$ (рис. 4). В этом случае $[\text{NaOH}]_0 : [\text{Ак}]_0 = 1 : 0,5$ и $[\text{ПВС}]_0 = 0,5\%$. Из рисунка следует, что при малых добавках ПВС и малом избытке NaOH $W_{\text{и\grave{e}}} \sim [\text{И} \hat{\text{Е}}]_0^{1/2}$. Это указывает на то, что при этих условиях процесс описывается классическим законом.

5. Механизм иницирования. Когда радикально-цепной процесс сложен, изучение механизма иницирования может внести некоторую ясность в его понимание.

Для решения поставленной задачи использовался классический метод ингибиторов. В качестве ингибитора брался RNO° , для которого коэффициент ингибирования $f=1$. Эффективность ингибирования определялась по следующим признакам: в присутствии RNO° получаются четкие периоды

затруднен.

3. Влияние $[\text{ПВС}]_0$ марки 7/2 на $W_{\text{пол}}$. Условия те же. На основании полученных кинетических данных построен график зависимости скорости полимеризации от концентрации ПВС (рис. 3).

Из рисунка однозначно следует, что до $[\text{ПВС}]_0 = 2\%$ (по массе) его положительное действие не ощутимо, но при $[\text{ПВС}]_0 > 2\%$ оно значительно, как и показано в [2].

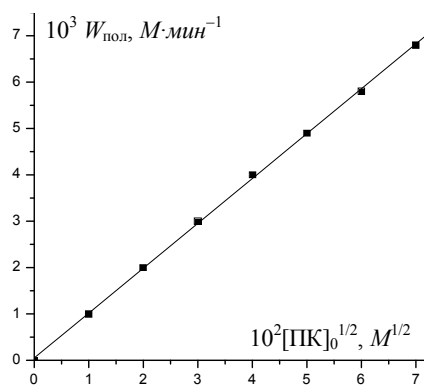


Рис. 4.

индукции, после выхода из периода индукции (τ) кинетические кривые в стационарной области имеют вид параллельных прямых и τ является линейной функцией от $[RNO^0]_0$.

Выполнено две серии опытов: $[ПК]_0=1 \cdot 10^{-3} M$, $T=323 K$.

1. $[Ак]_0=[NaOH]_0=0,5 M$, $[ПВС]=3\%$, $10^5 \cdot [RNO^0]_0=0,5; 1; 2$ и $3 M$. В этом случае $W_{ин}=K_{ин} [ПК]_0=1,45 \cdot 10^{-7} M \cdot мин^{-1}$, отсюда $K_{ин}=1,45 \cdot 10^{-4} мин^{-1}$, а $K_{расп}=1/2 \cdot K_{ин}=7,2 \cdot 10^{-5} мин^{-1}$, что практически совпадает с литературными данными [8].

2. $[NaOH]:[Ак]_0=1:0,5$, $[ПВС]_0=0,5\%$. Определялась зависимость $W_{ин}$ от $[ПК]_0$. Получены следующие данные при $[RNO^0]_0=1,34 \cdot 10^{-5} M$:

Таблица 3

$10^3 \cdot [ПК]_0, M$	0,25	0,50	1,0	2,0
$10^7 \cdot W_{ин}, M \cdot мин^{-1}$	0,5	1,7	2,2	4,0

Из этих данных следует, что $W_{ин}=K_{ин}[ПК]_0$. При изменении $[Ак]_0$ в пределах 0,25–1,5 M наблюдается практическая независимость $W_{ин}$ от $[Na-Aк]_0$, а pH системы изменяется очень мало – от 11,6 до 12, 4.

Изучение влияния температуры на $W_{ин}$ показало, что полученные нами данные относительно энергии активации ($E_{акт}$) мономолекулярного распада ПК совпадают с литературными [8]. Определяя $W_{ин}$, а также $W_{пол}$ в интервале температур 318–333 K, получаем $E_{акт}=125,4 \pm 5$ (кДж/моль) для иницирования и $E_{акт}=69,8 \pm 3$ (кДж/моль) для полимеризации.

Следует отметить, что в [7,8] $E_{акт}=121,2$ кДж/моль для мономолекулярного распада ПК при pH 7 и 138 кДж/моль при pH 13.

Таким образом, можно полагать, что влияние ПВС на $W_{пол}$ Na-Aк можно приписать его влиянию на $\hat{E}_{д\dot{т} \dot{п} \dot{о}} / \sqrt{K_{\dot{т} \dot{а} \dot{д}}}$. При полимеризации до глубоких превращений установлено, что отношение нераств.часть/раств.часть=0,5 при ПВС-7/2 и 11,9 при ПВС-40/11. Специальные композиции, изготовленные на базе этих полимерных образцов, обладают сонопонируемостью. Эти свойства изучены в отделении эндоскопии и сонографии республиканского противоопухолевого диспансера.

Кафедра физической и коллоидной химии
20.07.2007

Поступила

ЛИТЕРАТУРА

1. **Карапетян Ф.О., Саруханян Э.Р., Бейлерян Н.М.** – Физико-химия полимеров, Тверь, 2002, вып. 8, с. 186.
2. **Карапетян Ф.О., Саруханян Э.Р., Мелик-Оганджян Л.Г., Бейлерян Н.М.** – Физико-химия полимеров, Тверь, 2004, вып. 10, с. 231.
3. **Карапетян Ф.О., Саруханян Э.Р., Ерицян М., Кишоян В.С., Бейлерян Н.М.** – Физико-химия полимеров, Тверь, 2003, вып. 9, с. 168.

4. **Карпетян Ф.О., Саруханян Э.Р., Кишоян В.С., Бейлерян Н.М.** – Физико-химия полимеров, Тверь, 2004, вып. 10, с. 226.
5. Поливинилацетатные пластики. Каталог. Черкассы, 1985, с. 14–18.
6. **Pei-Jun Jiang, Zhi-Cheng Zhang, Man-Wei Zhang** – J. Poly Sei, Pf, A. Polymer chemistry, 1996, v. 34, p. 695–699.
7. **Beilerian N.M., Khachatryan A.G.** – Chem. Soc. Perkin Trans., 1984, v. 2, № 12, p. 1937.
8. **Kolthoff I., Miller I.** – J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 8, p. 51.

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ, Ֆ. Հ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

**ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՃՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ
ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԱԿՐԻԼԱՏԻ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ**

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված ռեագենտների՝ նատրիումի ակրիլատի, կալիումի պերսուլֆատի, երկու մակնիշի պոլիվինիլսպիրտի (ՊՎՍ) սկզբնական կոնցենտրացիաների, միջավայրի pH-ի և ջերմաստիճանի ազդեցությունը ջրային լուծույթում նատրիումի ակրիլատի պոլիմերացման արագության վրա:

Ինհիբիտորների մեթոդով շրթաների հարուցման մեխանիզմի ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ պոլիմերացման բարդ ընթացքը հետևանք է, հավանաբար, ՊՎՍ-ի և մոնոմերի փոխազդեցությունների պատճառով առաջացող ասոցիատների մասնակցությանը շրթաների աճի և հատման տարրական ակտերում:

Ուսումնասիրված է նաև ջերմաստիճանի ազդեցությունը ստացված մուշների լուծելիության և ջուր կլանելու աստիճանի վրա:

E. R. SAROUKHANIAN, F. H. KARAPETIAN, N. M. BEYLERIAN

**KINETICS OF SODIUM ACRYLATE POLYMERIZATION INITIATED
WITH POTASSIUM PERSULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF POLYVINYLALCOHOL**

Summary

The influence of initial concentrations of reagents: sodium acrylate potassium persulfate, two marks of polyvinylalcohol (PVA) as well medium pH and temperature on the polymerization rate, has been studied.

The study of initiation mechanism making use the inhibitory method, has been established that the Kinetic regularities are due to the participation of associates which are being formed between monomer and PVA in elementary steps of chain propagation and termination.

The solubility dependence of obtained polymer samples as well their water absorption extent on temperature has been studied too.