

УДК 541.64:547(39+475.2)

**ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И АКРИЛАТА НАТРИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ
СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА — АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА**

Ухнинат М., Сикорски Р., Ворошило Л.

Исследована полимеризация акриловой кислоты и акрилата натрия в водных растворах, инициированная окислительно-восстановительной системой перекись водорода — аскорбиновая кислота. Изучено взаимодействие компонентов инициирующей системы. По данным термокинетических исследований в адиабатических условиях определены некоторые кинетические константы полимеризации.

Радикальная полимеризация в водной среде часто применяется для получения полимеров акриловой кислоты (АК) и ее солей [1—5]. Инициаторами служат водорастворимые химические соединения, образующие свободные радикалы при термораспаде или под действием активаторов окислительно-восстановительного характера [6, 7]. Так, Долгоплоск с сотр. исследовал инициирующие системы, состоящие из органических перекисей и аскорбиновой кислоты [8], а Схукла и Мисра — из перманганата калия и аскорбиновой кислоты [9, 10].

В данной работе мы изучали инициирование полимеризации АК и акрилата натрия (АК-На) окислительно-восстановительной системой H_2O_2 — аскорбиновая кислота.

Для выяснения восстановительных свойств инициатора исследовали реакцию окисления аскорбиновой кислоты (ч. д. а.) перекисью водорода в воде в отсутствие мономеров. Течение реакции контролировали мanganometрическим определением концентрации щавелевой кислоты (продукта окисления аскорбиновой кислоты).

Полимеризацию АК проводили в водном растворе при pH 7 (pH устанавливали с помощью триэтаноламина), а полимеризацию АК-На — в водном растворе при pH 9,4. Концентрация мономеров в обоих случаях составляла 10%.

АК-На получали медленной нейтрализацией водного раствора АК рассчитанным стехиометрическим количеством NaOH при 293К.

Компоненты инициатора вводили в следующей последовательности: аскорбиновая кислота, перекись водорода. Время реакции измеряли с момента ввода второго компонента инициирующей системы.

В связи с высокими скоростями и большой теплотой реакции полимеризации был выбран термокинетический метод исследования. Полимеризацию проводили в адиабатических условиях, контролируя ее ход измерением температуры реакционной смеси во времени. Результаты интерпретировали, используя кинетические уравнения, выведенные и проверенные в реакции полимеризации стирола Тонояном и сотр. [11—13].

Молекулярную массу полимера определяли вискозиметрически.

Взаимодействие компонентов инициирующей системы. В отсутствие мономеров реакция между перекисью водорода и аскорбиновой кислотой протекает с окислением последней в щавелевую кислоту. Окисление аскорбиновой кислоты проходит не до конца, причем степень превращения зависит главным образом от мольного соотношения $[H_2O_2] : [\text{аскорбиновая кислота}]$ и pH среды. Из рис. 1 видно, что степень превращения и скорость реакции уменьшаются с уменьшением мольного отношения $[H_2O_2] :$

: [аскорбиновая кислота], температуры и pH среды. В кислых средах при $\text{pH} < 7$ реакция окисления аскорбиновой кислоты практически не наблюдается, а полимеризация АК в этих условиях при использовании исследованной инициирующей системы протекает с большими индукционными периодами и малыми скоростями.

В отличие от Схуклы и Мисры [9, 10] мы не заметили в исследованной инициирующей системе дальнейшего окисления щавелевой кислоты, а искусственно созданные смеси H_2O_2 и щавелевой кислоты не инициировали полимеризацию АК и АК-На. Таким образом, при использовании H_2O_2 вместо перманганата калия первичными радикалами, инициирую-

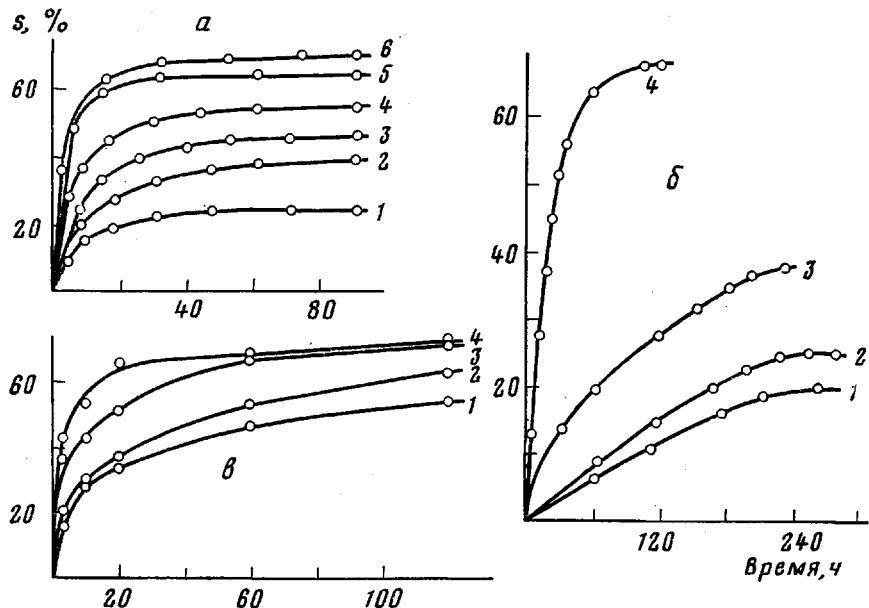


Рис. 1. Влияние на степень превращения аскорбиновой кислоты в щавелевую мольного соотношения $\alpha = [\text{H}_2\text{O}_2] : \text{аскорбиновая кислота}$ (a), pH среды (б) и начальной температуры (в): а: $\alpha = 1$ (1); 2,5 (2); 4,3 (3); 6 (4); 10,3 (5); 13 (6); pH 10; $T_0 = 295\text{K}$; б: pH 7 (1), 8 (2), 9 (3), 10 (4); $T_0 = 295\text{K}$; $\alpha = 9,2$; в: $T_0, \text{K} = 283$ (1), 293 (2), 303 (3), 323 (4); pH 10; $\alpha = 9,2$

щими полимеризацию АК и ее соли, являются не анион-радикалы $\cdot\text{COO}^-$ и $\cdot\text{C}_2\text{O}_4^-$, образующиеся при дальнейшем окислении щавелевой кислоты.

Термокинетика полимеризации акриловой кислоты и акрилата натрия. Нами исследовано влияние на кинетику полимеризации следующих факторов: концентрации H_2O_2 , мольного отношения $[\text{H}_2\text{O}_2] : \text{аскорбиновая кислота}$, концентрации мономера и начальной температуры T_0 . При мольном отношении $[\text{H}_2\text{O}_2] : \text{аскорбиновая кислота} > 2$ состав инициирующей системы существенно не влияет на кинетику полимеризации, поэтому в дальнейших исследованиях использовали постоянное мольное отношение $[\text{H}_2\text{O}_2] : \text{аскорбиновая кислота} = 3$. Влияние указанных параметров на кинетику полимеризации показано на рис. 2–4.

Интерпретацию приведенных на рис. 2–4 термокинетических кривых проводили с использованием разработанного ранее [11–13] метода, основанного на зависимости между изменением концентрации мономера в реакционной системе и изменением температуры в адиабатических условиях.

$$Qm_1 d[M] = (C_1 m_1 + C_2 m_2 + C_3 m_3) dT, \quad (1)$$

где Q – теплота реакции; $d[M]$, dT – изменения концентрации мономера

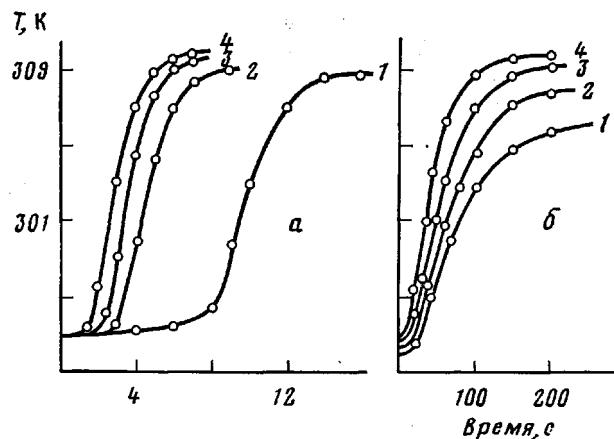


Рис. 2. Влияние концентрации инициирующей системы на кинетику полимеризации АК (а) и АК-На (б); а: $[I]_0 \cdot 10^2$, моль/л: 1,76 (1); 4,4 (2); 6,2 (3); 7,9 (4); $[АК]=1,4$ моль/л; $T_0=295\text{K}$; б: $[I]_0 \cdot 10^2$, моль/л: 1,76 (1); 2,46 (2); 4,4 (3); 6,2 (4); $[АК-На]=1,1$ моль/л; $T_0=295\text{K}$

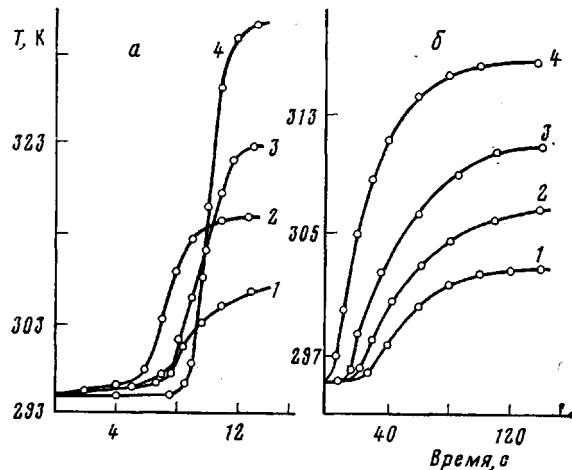


Рис. 3. Влияние концентрации мономера на кинетику полимеризации АК (а) и АК-На (б); а: $[АК]$, моль/л: 1,4 (1); 2,4 (2); 2,8 (3); 3,5 (4); $T_0=295\text{K}$; $[I]_0=0,0264$ моль/л; б: $[АК-На]$, моль/л: 0,57 (1); 1,1 (2); 1,3 (3); 1,6 (4); $T_0=275\text{K}$; $[I]_0=0,0176$ моль/л

и температуры; $C_1, C_2, C_3, m_1, m_2, m_3$ — теплоемкости и массы мономера, полимера и ампулы с растворителем соответственно.

Если

$$\frac{C_1m_1+C_2m_2+C_3m_3}{m_1Q} = \text{const}, \quad (2)$$

то повышение температуры пропорционально количеству образовавшегося полимера. Если же теплоемкость существенно зависит от температуры и степени превращения, то условие (2) не выполняется и термокинетические уравнения существенно усложняются. Нами экспериментально показано, что при полимеризации АК и АК-На теплоемкость системы не зависит в исследованной области температур от степени превращения мономеров и температуры. Это дало возможность применить уравнения, выведенные Тонояном с сотр. для реакций, проводимых в адиабатических условиях. Как показано в работе [11], максимальное значение скорости полимеризации и индукционный период описываются уравнениями

$$\lg \tau (T_\infty - T_0) = - \lg k + 0,5 \lg [I]_0 + \frac{E}{2,3RT_0} \quad (3)$$

$$(dT/dt)_{t=t_{\max}} = \frac{1}{k_i \cdot \exp(-E_i/RT_{\max}) \cdot (T_{\infty} - T_{\max})} - \frac{E}{RT_{\max}^2}, \quad (4)$$

$$\lg \left[\left(\frac{1}{(dT/dt)_{t=t_{\max}}} - \frac{E}{RT_{\max}^2} \right) \cdot (T_{\infty} - T_{\max}) \right] = -\lg k_i + \frac{E_i}{2,3RT_{\max}}, \quad (5)$$

где τ — период индукции, T_{∞} и T_0 — конечная и начальная температуры системы; T_{\max} — температура, при которой скорость реакции максимальна, k и k_i — константы скорости полимеризации и инициирования, E и E_i — энергии активации полимеризации и инициирования, $[I]_0$ — исходная концентрация инициатора.

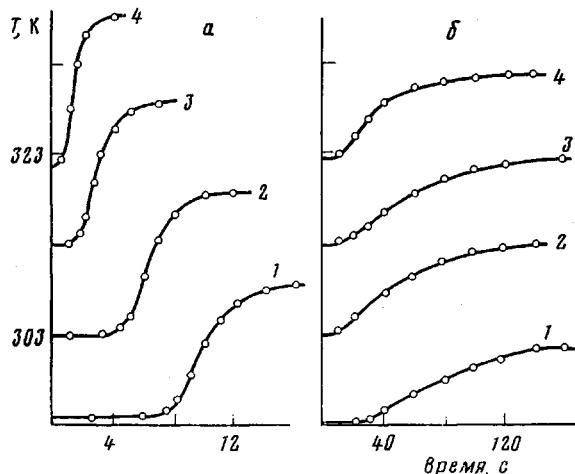


Рис. 4. Влияние начальной температуры на кинетику полимеризации АК (a) и АК-На (б); а: T_0 , К: 294 (1), 303 (2), 313 (3), 322 (4); $[AK]=1,4$ моль/л; $[I]_0=0,0264$ моль/л; б: T_0 , К: 293 (1), 303 (2), 313 (3), 323 (4); $[AK-Na]=1,1$ моль/л; $[I]_0=0,0176$ моль/л

Применяя уравнения (3)–(5), мы получили ряд кинетических констант. Так, по уравнению (3) нашли k , а из логарифмических линейных зависимостей, выведенных из уравнений (3)–(5), получили значения k_i , E и E_i . Численные значения кинетических констант полимеризации АК и АК-На, инициированной окислительно-восстановительной системой H_2O_2 — аскорбиновая кислота представлены ниже.

Мономер	АК	АК-На
$[M]$, моль/л	1,4	1,1
E , кДж/моль	75,7	62,6
$k \cdot 10^{-10}$, л ^{1/2} /моль ^{1/2} ·с	24	1,3
E_i , кДж/моль	25,6	32,2
k_i , с ⁻¹	$2,2 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^4$

Низкие величины энергии активации инициирования и общей энергии активации полимеризации согласуются с большой активностью исследованной инициирующей системы.

Как видно из приводимых ниже данных, варьируя мольное соотношение мономера и инициатора, можно регулировать средневязкостную молекулярную массу полученных полимеров.

$[M]_0 : [I]_0$	36	44	54	70
$M_v \cdot 10^{-5}$	3,7	8,3	10	10

Полученные результаты подтверждают высокую активность ини-

цирующей системы H_2O_2 — аскорбиновая кислота при полимеризации АК и ее производных. Исследованная система удобна для получения полимеров с высокими средними молекулярными массами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 1811838 (ФРГ).
2. Ite H., Suzuki S.—J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1955, v. 58, p. 627.
3. Пат. 28418 (Япония).
4. Mainford R. C. Higway Research Board Bull, 1955, № 108, p. 112.
5. Пат. 1567390 (Франция).
6. Suzuki S.; Ite H.—J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., 1954, v. 57, p. 658.
7. Пат. 2058274 (ФРГ).
8. Белоновская Г. П., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И.—Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1956, с. 1478.
9. Shukla J. S., Misra D. C.—J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 751.
10. Misra G. S., Narain M.—Makromolek. Chem., 1968, v. 85, p. 113.
11. Тонаян А. О., Лейкин А. Д., Дастан С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян И. С.—Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, с. 1847.
12. Тонаян А. О., Дастан С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян И. С.—Высокомолек. соед. А, 1974, в. 16, с. 611.
13. Кубарина Н. М., Тонаян А. О., Алексанян Г. Г., Прут Э. В., Дастан С. П., Жаров А. А., Розенберг Б. А., Ениколопян И. С.—Высокомолек. соед., А, 1974, в. 16, с. 1005.

Институт тяжелого органического
синтеза, Кендзежин, Польша

Поступила в редакцию
23.XI.1979

INITIATION OF THE POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID AND SODIUM ACRYLATE BY REDOX SYSTEM: HYDROGEN PEROXIDE—ASCORBIC ACID

Ukhniat M., Sikorski R., Voroshilo L.

Summary

The polymerization of acrylic acid and sodium acrylate initiated by redox system: hydrogen peroxide — ascorbic acid in aqueous solutions has been studied. The interaction of components of initiating system was studied. Some kinetic constants of polymerization were determined following the data of thermokinetic studies in adiabatic conditions.
