

УДК 541(127+64):532.77

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ,
ИНИЦИИРУЕМОЙ ИОНАМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА**

Ревельская Л. Г., Курлянкина В. И.

Скорость полимеризации акриламида в водных растворах серной и уксусной кислот при инициировании ионами трехвалентного кобальта зависит от концентрации мономера в квадрате и инициатора в первой степени; это хорошо согласуется с механизмом реакции, предполагающим, что инициирование осуществляется димерными ассоциатами Co(III) , а обрыв растущих полимерных цепей — мономерными комплексными формами $\text{Co(III)}_{\text{акв}}$. Рост отношения констант роста и обрыва с 16,6 в серной кислоте до 52,6 в уксусной свидетельствует о снижении обрывающей способности ионов Co(III) в последней, что является следствием связывания Co(III) ацетатными ионами в малоактивный комплекс.

Металлы переменной валентности широко используют как инициаторы полимеризации мономеров винилового ряда [1]. Активными катализаторами радикальных процессов являются соединения трехвалентного кобальта Co(III) [2].

Цель настоящего исследования — выяснить эффективность ионов Co(III) в качестве инициатора полимеризации акриламида (АА). Ранее этот процесс был исследован Сантаппой с сотр. [3]. Однако кинетика реакции полимеризации в этой работе была осложнена развитием побочной реакции окисления ионами Co(III) воды.

В данной работе представлены результаты изучения кинетики полимеризации АА в водных 0,5 н. растворах серной и уксусной кислот при 0° , когда скорость процесса окисления воды минимальна. Показано, что в этих условиях в области концентраций мономера ($0,5$ — $1,1$) моль/л и ионов Co(III) (1 — $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) скорость реакции полимеризации v_p остается постоянной во времени до конверсии мономера в полимер 20—30 %. Как видно из рис. 1, скорость реакции в обеих средах пропорциональна квадрату концентрации мономера и концентрации ионов Co(III) в первой степени. Таким образом, экспериментально найденные уравнения для скорости полимеризации АА имеют следующий вид:

$$v_p = (0,12 \pm 0,02) [\text{Co(III)}] [\text{AA}]^2 \text{ для } 0,5 \text{ н. серной кислоты} \quad (1)$$

$$v_p = (0,24 \pm 0,05) [\text{Co(III)}] [\text{AA}]^2 \text{ для } 0,5 \text{ н. уксусной кислоты} \quad (2)$$

Контроль за расходом ионов Co(III) в процессе полимеризации показал, что реакция имеет второй порядок по концентрации этого реагента (рис. 2), а полученные значения $k_{\text{рабл}}$ линейно зависят от концентрации АА (рис. 3). Соответственно расход ионов Co(III) в реакции гомополимеризации описывается уравнениями:

$$v_{\text{Co}} = (0,12 \pm 0,02) [\text{AA}] [\text{Co(III)}]^2 \text{ в серной кислоте} \quad (3)$$

$$v_{\text{Co}} = (0,24 \pm 0,05) [\text{AA}] [\text{Co(III)}]^2 \text{ в уксусной кислоте} \quad (4)$$

Из литературных данных известно, что зависимость v_p от $[M]^2$ при инициировании металлами переменной валентности имеет место в случае, если обрыв растущих полимерных цепей осуществляется ионами металла, а не путем рекомбинации [4]. Обычно при этом не наблюдается зависи-

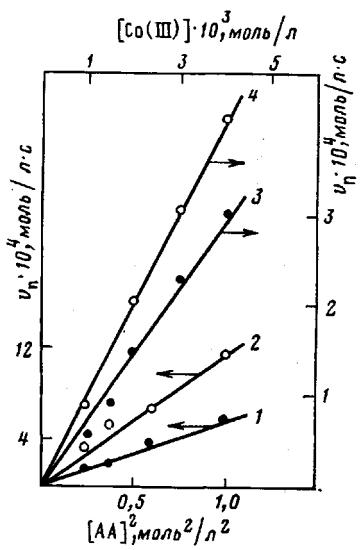


Рис. 1

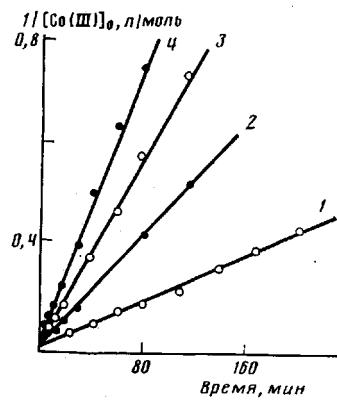


Рис. 2

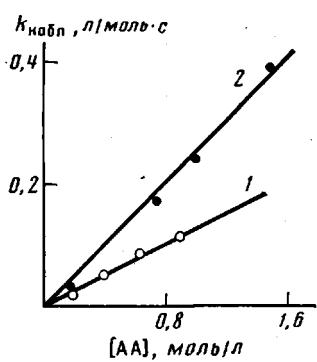


Рис. 3

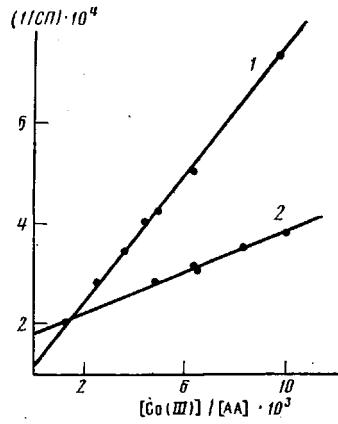


Рис. 4

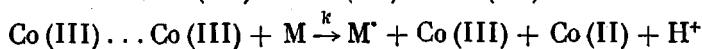
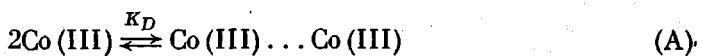
Рис. 1. Зависимость скорости реакции полимеризации от изменения концентрации АА (1, 2) и ионов Co(III) (3, 4). 1 – 0,5 н. серная кислота; 2 – 0,5 н. уксусная кислота при $[Co(III)] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – 0,5 н. уксусная кислота при $[AA] = 0,5$ моль/л; 4 – 0,5 н. серная кислота при $[AA] = 0,8$ моль/л

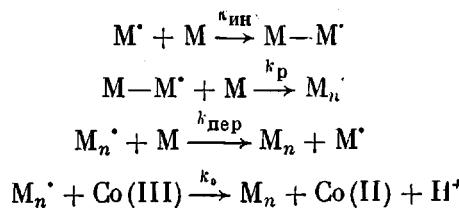
Рис. 2. Изменение во времени концентрации ионов Co(III) в реакции окисления АА в среде 0,5 н. серной кислоты. $[AA] = 0,2$ (1); 0,4 (2); 0,6 (3) и 0,8 моль/л (4)

Рис. 3. Зависимость $k_{набл}$ в реакции окисления АА в среде 0,5 н. H_2SO_4 (1) и в 0,5 н. CH_3COOH (2) от концентрации АА

Рис. 4. Зависимость $1/СР$ от $[Co(III)] / [AA]$. 1 – 0,5 н. H_2SO_4 ; 2 – 0,5 н. CH_3COOH

мости v_p от концентрации инициатора. Однако, как видно из уравнений (1) и (2), v_p пропорциональна концентрации Co(III). Известно, что ионы Co(III) способны образовывать с анионами кислот в растворе димерные ассоциаты, активно участвующие в различного рода реакциях [5]. Исходя из известных литературных данных и полученных экспериментальных результатов, предположили, что в акте инициирования участвуют димерные молекулы Co(III). Тогда можно предположить следующую схему реакций, описывающих процесс гомополимеризации АА под влиянием ионов Co(III):





Если концентрация ассоциата мала и равновесие (A) устанавливается быстро, концентрацию ассоциата можно выразить через уравнение для константы равновесия

$$[\text{Co(III)} \dots \text{Co(III)}] = K_D [\text{Co(III)}]^2 \quad (5)$$

Тогда на основании приведенной схемы при условии квазистационарности процесса относительно концентрации свободных радикалов $[M^{\cdot}]$ и $[M_n^{\cdot}]$, возникающих в соответствии с уравнениями (2) и (4)

$$[M^{\cdot}] = \frac{kK_D [\text{Co(III)}]^2}{k_{\text{ин}}} \quad (6)$$

$$[M_n^{\cdot}] = \frac{K_{\text{ин}} [M^{\cdot}] [M]}{k_0 [\text{Co(III)}] + k_{\text{пер}} [M]}, \quad (7)$$

получим выражение для скорости полимеризации

$$v_n = \frac{k_p k K_D [M]^2 [\text{Co(III)}]^2}{k_0 [\text{Co(III)}] + k_{\text{пер}} [M]} \quad (8)$$

Поскольку известно, что k_0 для реакции взаимодействия полиакриламидных радикалов с металлами переменной валентности величина очень большая (для Fe(II) она составляет 10^3 – 10^4 л/моль·с [6], в то время как $k_{\text{пер}}$ на мономер равняется 0,22 л/моль·с [7]), членом $k_{\text{пер}} [M]$ в уравнении (8) можно пренебречь. Уравнение для v_n примет вид

$$v_n = \frac{k_p}{k_0} k K_D [\text{Co(III)}] [M]^2 \quad (9)$$

Уравнение (9) хорошо согласуется с экспериментально найденной зависимостью скорости реакции от $[M]^2$ и $[\text{Co(III)}]$ (рис. 1), что подтверждает правильность приведенной схемы.

При условии равновесия в реакции (A) из приведенной схемы следует уравнение для скорости расхода ионов Co(III) в процессе полимеризации

$$-\frac{d[\text{Co(III)}]}{dt} = k [M] [\text{Co(III)} \dots \text{Co(III)}] + k_0 [M_n^{\cdot}] [\text{Co(III)}] \quad (10)$$

Подставляя в уравнение (10) выражение для концентрации ассоциата (5) и $[M_n^{\cdot}]$ из уравнения (7), получим

$$-\frac{d[\text{Co(III)}]}{dt} = 2k K_D [M] [\text{Co(III)}]^2 \quad (11)$$

Так как мономер находится в значительном избытке по отношению к ионам Co(III), интегрирование уравнения (11) дает зависимость вида

$$\frac{1}{[\text{Co(III)}]_t} - \frac{1}{[\text{Co(III)}]_0} = 2k K_D [M]_t \quad (12)$$

Полученный вид зависимости хорошо согласуется с экспериментально найденной, приведенной на рис. 3. Из данной зависимости была определена величина константы скорости реакции окисления АА ионами Co(III) $2k K_D$, которая равна $0,125$ моль $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ в серной кислоте, и $0,244$ моль $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ в уксусной кислоте.

Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы от концентрации акриламида и ионов Co(III) в водных растворах 0,5 н. серной и уксусной кислот

[Co(III)] · 10 ³ моль/л	[AA]	v _P · 10 ⁴ , моль/л·с	[η], дл/г	M _n · 10 ⁻⁶
0,5 н. серная кислота				
5,0	0,50	1,45	0,50	0,95
5,0	0,65	3,84	0,65	1,42
5,0	1,00	5,60	0,73	1,66
5,0	1,10	7,30	0,85	1,76
1,0	0,80	0,74	1,40	3,89
2,0	0,80	2,08	0,98	2,46
3,0	0,80	2,90	0,88	2,16
4,0	0,80	3,20	0,75	1,95
5,0	0,80	3,84	0,65	1,42
0,5 н. уксусная кислота				
5,0	0,50	3,50	0,80	1,86
5,0	0,60	5,50	0,86	2,05
5,0	0,80	8,30	0,94	2,30
5,0	1,00	11,60	1,00	2,50
1,0	0,50	0,91	1,70	5,01
2,0	0,50	1,56	1,36	3,75
3,0	0,50	2,10	0,96	2,37
5,0	0,50	3,50	0,80	1,86

Выражение для 1/СП из приведенной схемы имеет вид

$$1/\text{СП} = \frac{k_0}{k_p} \frac{[\text{Co(III)}]}{[\text{AA}]} + \frac{k_{\text{пер}}}{k_p} \quad (13)$$

(СП – степень полимеризации). Построение этой зависимости (рис. 4) на основе вискозиметрического анализа молекулярных масс полученных полимеров, приведенных в таблице, позволило определить отношение констант k_p/k_0 и $k_{\text{пер}}/k_p$.

Возрастание отношения k_p/k_0 с 16,6 в серной кислоте до 52,6 в уксусной свидетельствует о понижении обрывающей способности ионов Co(III) в среде уксусной кислоты, что, по-видимому, является результатом комплексообразования ионов Co(III) с ацетатными ионами.

Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе при 0° с продуванием тока аргона в течение всего времени реакции. Инициатором служил сернокислый кобальт, полученный электролизом двухвалентного кобальта по методике [8]. Контроль за ходом реакции осуществляли гравиметрически, для чего в процессе реакции через определенные интервалы времени 10 мл реакционной смеси вносили в этиловый спирт. Полимер высушивали при комнатной температуре в вакууме над пятиокисью фосфора.

Методом вискозиметрии в 1,7 м. растворе хлористого натрия определяли молекулярную массу, которую рассчитывали по формуле [9]

$$[\eta] = 7,9 \cdot 10^{-5} M^{0.76}$$

Изменение концентрации ионов Co(III) в реакции окисления АА в среде 0,5 н. серной кислоты определяли титрованием по известной методике [10]. В растворах 0,5 н. уксусной кислоты расход ионов Co(III) контролировали спектрофотометрически на приборе «Specord UV-VIS» по максимуму поглощения при $\lambda=612$ нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nayak P. L., Lenka S. // J. Macromolec. Sci. C. 1982. V. 19. № 1. P. 83.
2. Курлянкина В. И., Шадрин В. Н., Казбеков Э. Н., Молотков В. А., Букина М. К. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 7. С. 1593.
3. Santappa F. A. Sc., Mahadevan V., Jijie K. // Proc. of the Ind. Acad. Sci. A. 1966. V. 64. № 3. P. 128.
4. Narita H., Okimoto T., Machida S. // Makromolek. Chem. 1972. B. 157. S. 153.
5. Буянов А. Л., Фролов В. И., Курлянкина В. И. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 3. С. 522.
6. Dainton F., Torndorf M. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 666.
7. Dainton F., Torndorf M. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 499.

8. Swann S., Xanthakos T. S., Strelow B. // Inorgan. Syntheses, 1957. V. 5. P. 181.
9. Быкова Е. Н., Кленин С. И., Курляндина В. И., Молотков В. А., Новицкова Л. М. // Тез. докл. II конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1982. С. 62.
10. Davies G., Watkins K. O. J. Phys. Chem. 1970, V. 74. № 18. P. 3388.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.XII.1985

KINETICS OF POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS
SOLUTIONS OF SULFURIC AND ACETIC ACIDS INITIATED
WITH CO (III) IONS

Revel'skaya L. G., Kurlyankina V. I.

S u m m a r y

The reaction of polymerization of acrylamide in aqueous solutions of sulfuric and acetic acids when initiating by Co(III) ions has the second order towards a monomer and the first one towards an initiator. Such kinetics confirms the proposed mechanism of the reaction assuming the initiation with Co(III) dimeric associates and termination with monomer complex forms of $\text{Co(III)}_{\text{aq}}$. An increase of the ratio of chain propagation and termination rate constants from 16.6 in sulfuric acid up to 52.6 in acetic acid points out a decrease of the terminating capacity of Co(III) ions in the last case as a result of binding of Co(III) by acetate ions into the inactive complex.