

УДК 541.64:547.39

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С АКРИЛАМИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА АММОНИЯ

© 2003 г. М. Л. Ерицян, Г. Г. Галстян, Р. А. Карапетян

Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна
375010 Ереван, ул. Ханджяна, 5

Поступила в редакцию 08.10.2002 г.
Принята в печать 03.03.2003 г.

В водной среде исследована радикальная сополимеризация акриловой кислоты с акриламидом в присутствии хлорида аммония. Установлена взаимосвязь между значениями констант сополимеризации r_1 , r_2 и концентрацией хлорида аммония в реакционной среде. Сделан вывод о том, что реакционная способность акриловой кислоты зависит от степени ее ионизации, контролируемой ионной силой раствора.

В работах [1–3] исследована радикальная сополимеризация акриловой кислоты (M_1) с акриламидом (M_2) в водной среде в присутствии водорастворимых инициаторов. Авторы [1, 2], проводя радикальную сополимеризацию указанных мономеров при 25 и 60°C, установили, что константы сополимеризации r_1 и r_2 в зависимости от температуры значительно меняются. Если сополимеризацию этих мономеров проводили при 25°C, то r_1 и r_2 равны 1.43 ± 0.03 и 0.60 ± 0.02 , а при 60°C – 0.36 и 1.38 соответственно. Такая разница в значениях r_1 и r_2 обусловлена повышением степени диссоциации акриловой кислоты симбатно с увеличением температуры сополимеризации. Согласно работе [4], по мере увеличения степени ионизации акриловой кислоты электростатическое отталкивание между ионизованными акрилатным радикалом и акрилатным мономером приводит к уменьшению элементарной константы скорости полимеризации k_{11} .

Цель настоящего исследования – изучение влияния ионной силы водного раствора на значения констант r_1 и r_2 сополимеризации акриловой кислоты (АК) и акриламида. Обе сомономеры способны менять свою активность в результате диссоциации АК и протонизации акриламида, а константы сополимеризации могут существенно меняться из-за межмолекулярного взаимодействия. Инициатором служил персульфат аммония вследствие идентичности его катиона с катионом

хлорида аммония. Состав сополимеров определен спектрофотометрически на спектрофотометре “Specord IR-75” с использованием полос 1715 и 1655 cm^{-1} , соответствующих поглощению карбоксильных и амидных групп. Сополимеризацию АК с акриламидом осуществляли при $65 \pm 0.05^\circ\text{C}$ с глубиной не более 10%. Условия проведения сополимеризации и их составы указаны в табл. 1.

Для определения состава сополимеров использовали градуировочную зависимость мольного соотношения сомономеров в исходной смеси F от их мольного соотношения в сополимерной цепи f (рис. 1).

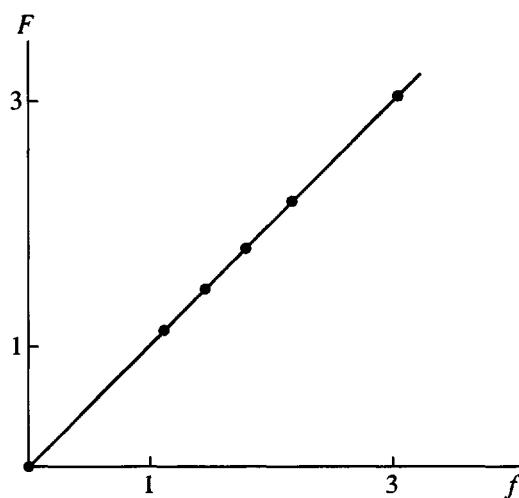


Рис. 1. Зависимость F от f .

E-mail: vamht@yahoo.com, pgr@freenet.am (Галстян Гаяне Гургеновна).

Таблица 1. Условия сополимеризации и состав сополимеров (начальная концентрация сомономеров в растворе 1 моль/л)

[NH ₄ Cl], моль/л	F	Время сополимеризации, мин	Глубина превращения, %	f
0.01	2.4	7.0	7.5	2.16
	1.99	10.0	10.0	1.83
	1.56	11.0	8.2	1.53
	1.0	13.0	8.5	1.21
	2.51	7.0	9.3	2.33
	1.92	10	6.8	1.9
0.03	1.52	11.5	8.4	1.56
	1.2	12.5	7.0	1.3
	2.01	8.0	10.0	2.02
	1.47	10.5	8.4	1.62
0.05	1.26	11.0	7.8	1.35
	1.1	13.0	6.9	1.2
	3.0	6.0	8.3	2.7
	1.74	12.0	7.9	1.76
0.10	1.18	11.5	8.0	1.29
	1.15	13.5	7.6	1.24
	2.52	7.0	8.0	2.29
	2.2	7.0	7.3	2.0
0.15	1.5	10.5	8.0	1.6
	1.15	13.0	6.5	1.24

Примечание. F = M₁/M₂ (M₁ и M₂ – мольная доля АК и акриламида в мономерной смеси), f = m₁/m₂ (m₁ и m₂ – мольная доля звеньев АК и акриламида в сополимере).

На основании данных табл. 1 и с использованием уравнения Файнемана–Росса [5]

$$\frac{f-1}{F} = r_1 - r_2 \left(\frac{f}{F^2} \right)$$

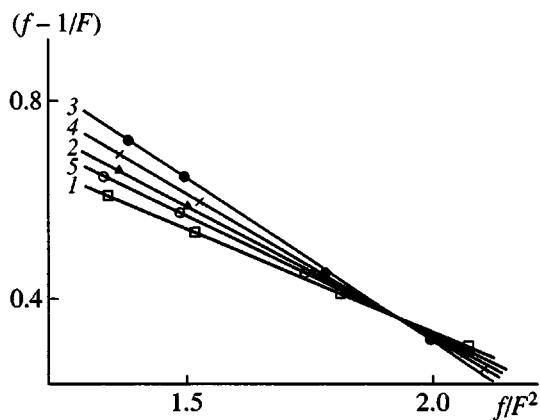


Рис. 2. Зависимость $\left(\frac{f-1}{F}\right)$ от $\left(\frac{f}{F^2}\right)$. [NH₄Cl] = 0.01 (1), 0.03 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) и 0.15 моль/л (5).

Таблица 2. Значения констант сополимеризации r_1 и r_2

[NH ₄ Cl], моль/л	r_1	r_2
1.0	0.63 ± 0.02	0.43 ± 0.02
0.03	0.72 ± 0.02	0.52 ± 0.02
0.05	0.84 ± 0.02	0.66 ± 0.02
0.10	0.78 ± 0.02	0.58 ± 0.02
0.15	0.68 ± 0.02	0.47 ± 0.02

определяли численные значения r_1 и r_2 в присутствии различных концентраций хлорида аммония (рис. 2).

Значения констант сополимеризации r_1 и r_2 в зависимости от концентрации NH₄Cl приведены в табл. 2.

Как видно, с повышением концентрации хлорида аммония значения констант r_1 и r_2 сначала увеличиваются до [NH₄Cl] = 0.05 моль/л, а затем уменьшаются. Повышение значений r_1 и r_2 с ростом [NH₄Cl] можно отнести к увеличению констант скоростей k_{11} и k_{22} . По-видимому, рост константы k_{11} обусловлен подавлением диссоциации АК, а увеличение k_{22} – уменьшением вероятности как димеризации самого акриламида, так и ассоциации акриламида с АК. Уменьшение значений r_1 и r_2 при [NH₄Cl] > 0.5 моль/л может быть связано с изменением конформаций растущих радикалов, создающим стерические затруднения росту сополимерной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bourdaif J. // Bull. Soc Chim. Fr. 1955. P. 485.
2. Smets G., Hesbain A.M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 40. P. 217.
3. Пат. Р200010112 Армения. 2002.
4. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
5. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.

Copolymerization of Acrylic Acid with Acrylamide in the Presence of Ammonium Chloride

M. L. Eritsyan, G. G. Galstyan, and R. A. Karamyan

*Abovyan Armenian State Pedagogical University,
ul. Khandzhyana 5, Yerevan, 375010 Armenia*

Abstract—The free-radical copolymerization of acrylic acid with acrylamide was studied in aqueous media in the presence of ammonium chloride. Reactivity ratios r_1 and r_2 were found to vary with the concentration of NH_4Cl . It was concluded that the reactivity of acrylic acid depends on its dissociation degree controlled by the ionic strength of the solution.