

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ПОЛИОКСИДА ЭТИЛЕНА С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН, В. С. КИШОЯН, Ц. К. ОГАНЕСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 I 1978

Изучено влияние вязкости реакционной смеси в зависимости от различных условий проведения процесса. Показано, что в ходе взаимодействия полиоксида этилена с персульфатом калия может происходить и увеличение, и уменьшение молекулярной массы полимера, причем в зависимости от условий превалирует один из них.

Полярографически показано, что продуктами деградации полиоксида этилена являются формальдегид и ацетальдегид. Предложен механизм процесса.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 3.

Для выяснения механизма взаимодействия персульфата калия (Р) с оксиэтилированными спиртами, применяющимися как эмульгатор при эмульсионной полимеризации, в качестве модельной реакции нами изучена кинетика взаимодействия Р с полиоксипропиленом (ПОЭ). Ранее на основании данных по кинетике расхода Р в водных растворах ПОЭ нами было показано [1], что реакция Р с ПОЭ радикально-цепная, протекающая с деполимеризацией полимера.

В данной работе изучено изменение вязкости ( $\eta$ ) реакционной смеси как параметра изменения молекулярной массы полимера ( $\bar{M}_v$ ), а также природа продуктов деполимеризации ПОЭ в зависимости от условий проведения процесса. Кислород влияет на скорость расхода Р в водных растворах ПОЭ [1], поэтому изучение взаимодействия Р с ПОЭ проводилось в аэробных и анаэробных условиях.

Замечено, что водные растворы ПОЭ подвергаются старению, выражающемуся в уменьшении характеристической вязкости растворов во времени. Чтобы избежать влияния старения растворов ПОЭ на изучаемый процесс, работали со свежеприготовленными растворами.

Данные по изменению вязкости реакционных смесей в зависимости от молекулярной массы исходного ПОЭ (I), его концентрации (II) [Р] (III и IV), продолжительности окисления, а также температуры процесса (V) приведены в табл. 1.

Изменение  $[\eta]$  оказывается существенным при повышении температуры процесса и уменьшении отношения  $[\text{ПОЭ}]/[\text{Р}]$ .

## Инертная среда

№ серии	ПОЭ, %	P, моль/л	t, °C	Продолжит. окисления, часы	$\eta_{исх}$	$\eta_{конеч}$
I	4,00	0,01	55	4	0,082	0,076
	4,00	0,01	55	4	0,130	0,110
	4,00	0,01	55	4	0,161	0,160
II	2,00	0,01	55	4	0,082	0,140
	4,08	0,01	55	4	0,089	0,084
	6,75	0,01	55	4	0,089	0,084
III	4,00	0,01	55	1	0,082	0,089
	4,00	0,02	55	1	0,082	0,100
IV	4,00	0,02	55	4	0,082	0,076
	4,00	0,01	55	4	0,082	0,076
V	4,00	0,01	60	4	0,082	0,056
	4,00	0,01	70	4	0,082	0,034

При нагревании водных растворов ПОЭ на воздухе при отсутствии P вязкость растворов увеличивается. Следует указать, что  $\eta$  растворов ПОЭ увеличивается при облучении водного раствора ПОЭ кварцевой лампой марки Q-139.

Изучено влияние рН среды на изменение вязкости реакционной смеси в аэробных и анаэробных условиях (табл. 2).

Таблица 2

$$t = 55^\circ\text{C}, \eta_{исх} = 0,16$$

Условия	Без добавки	[KOH]=0,1 моль/л	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=0,1 моль/л
N <sub>2</sub>	0,098	0,112	0,086
O <sub>2</sub>	0,100	0,130	0,098

Как видно из данных табл. 2, в кислой среде изменения характеристической вязкости незначительны, а в щелочной среде увеличиваются, что свидетельствует об агрегировании молекул ПОЭ.

В работе [1] было показано, что одним из продуктов деградации ПОЭ в водных растворах P является ацетальдегид. Нами изучено влияние ацетальдегида на изменение характеристической вязкости реакционных смесей. При введении ацетальдегида в реакционную смесь как в присутствии, так и в отсутствие RNO и O<sub>2</sub> характеристическая вязкость реакционных смесей увеличивается, причем в аэробных условиях [ $\eta$ ] увеличивается в большей мере. Из приведенных данных видно, что при окислении ПОЭ в водных растворах P молекулярная масса полимера в зависимости от условий процесса либо уменьшается, либо увеличивается. Очевидно, при окислении ПОЭ одновременно протекают про-

цессы агрегации и деструкции молекулы полимера, причем в зависимости от условий процесса превалирует один из них.

Для установления природы конечных продуктов окисления ПОЭ реакционная смесь изучена полярографическим методом в зависимости от продолжительности взаимодействия. Полярографический анализ реакционной смеси указывает на образование формальдегида и ацетальдегида (потенциалы полуволн соответственно 1,5 и 1,8 мв), количество которых в течение 4 час. увеличивается.

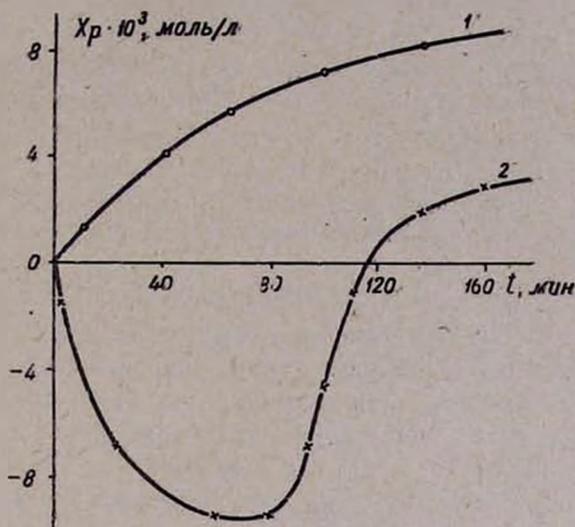


Рис. Кинетика расхода персульфата калия в водных растворах полноксида этилена ( $[P]=0,01$  М,  $[ПОЭ]=4\%$ ) при  $55^\circ$ : 1 — на воздухе, 2 — в инертной среде.

На рисунке представлены кинетические кривые расхода  $P$  в водных растворах ПОЭ в отсутствие (кр. 1) и в присутствии кислорода (кр. 2).

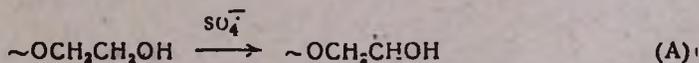
Наличие резко выраженного минимума на кр. 2, очевидно, указывает на образование и распад по ходу реакции нового перекисного соединения.

Обнаруженные нами продукты деградации ПОЭ в водных растворах  $P$  при  $50^\circ$  аналогичны продуктам термического окисления полиэфиров кислородом [2]. Поэтому механизм окисления ПОЭ в водных растворах  $P$  можно представить аналогичной схемой.

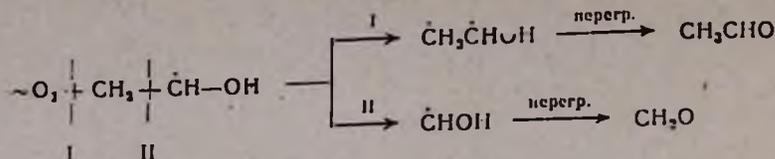
1. Окисление инициируется термическим распадом  $P$



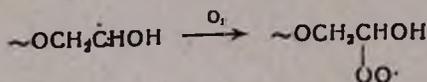
2. Образовавшиеся  $SO_4^{\cdot -}$  отрывают  $\alpha$ -атом водорода от молекулы ПОЭ [2, 3]



3. Распад радикала  $A$  с разрывом  $C-O$  связи (I путь) и с разрывом  $C-C$  связи (II путь) [2]



4. В присутствии  $\text{O}_2$



Образовавшиеся пероксирадикалы могут стабилизироваться либо взаимодействием с молекулами ПОЭ с образованием гидроперекисей, либо их рекомбинацией, что приведет к увеличению молекулярной массы полимера.

Таким образом, полученные данные указывают на то, что в реакционной среде, содержащей НПАВ типа оксиэтилированных спиртов и *P*, происходит химическое взаимодействие, приводящее к образованию альдегидов и перекисных соединений и сопровождающееся изменением молекулярной массы НПАВ. Очевидно, образовавшиеся при взаимодействии с *P* продукты деградации полноксиэтилированных цепей могут принять участие в актах, происходящих в их присутствии, например, при эмульсионной полимеризации. С другой стороны, в результате изменения молекулярной массы НПАВ изменится гидрофильно-гидрофобный баланс его молекул, а следовательно, коллоидно-химические характеристики всей дисперсной системы.

### ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆՕՔՍԻԴ-ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՏԱՆ, Վ. Ս. ՔԻՇՈՅԱՆ, Ց. Կ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պրոցեսը տանիլու տարբեր պայմաններից կախված ռեակցիոն խառնուրդի մածուցիկության փոփոխությունը:

Ցույց է տրված, որ պոլիէթիլենօքսիդ-պերսուլֆատ փոխազդեցության ընթացքում կարող է տեղի ունենալ պոլիմերի մոլեկուլյար զանգվածի և մեծացում, և փոքրացում, և կախված պայմաններից՝ գերազանցում է նրանցից մեկը:

Հաստատված է դեպոլիմերիզացիայի վերջանյութի բնույթը և առաջարկված է այդ պրոցեսի մեխանիզմը:

INVESTIGATION OF THE REACTION MECHANISM  
OF POTASSIUM PERSULPHATE AND POLYETHYLENE OXIDE  
IN AQUEOUS SOLUTIONS

M. G. GUEVORKIAN, V. S. KISHOYAN, T. K. HOVHANNISSIAN  
and N. M. BEYLERIAN

The reaction between potassium persulphate and polyethylene oxide in aqueous solutions has been studied.

It has been established that there is a degradation of polyethylene oxide in aqueous solutions with the formation of acetaldehyde and formaldehyde. Further decomposition of persulphate occurs under the influence of the aldehydes mentioned above.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Геворкян, С. П. Погосян, Г. П. Пирумян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 434 (1979).
2. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, ВМС, 9А, 1587 (1967).
3. А. Г. Хачатрян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкли, Арм. хим. ж., 23, 485 (1970).