

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ НА АКТИВИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИЕМ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТЕ

Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН, С. М. ГИНОСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 I 1983

Получены привитые сополимеры поливинилацетат-(прив.-акриловая кислота) и поливинилацетат (прив.-метакриловая кислота) полимеризацией акриловых кислот в метанольных и водно-метанольных растворах активированного озонем поливинилацетата. Исследованы кинетические и энергетические параметры полимеризации. При этом найдено, что присутствие воды в реакционной системе значительно ускоряет процесс. Установлено, что акриловые кислоты полимеризуются также в присутствии неокисленного поливинилацетата по механизму матричной полимеризации. Определены вязкости метанольных растворов полученных сополимеров и поливинилспирта (прив.-акриловая кислота), полученного щелочным омылением его эфирного аналога.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

В предыдущих работах была описана привитая полимеризация β-диметиламиноэтилметакрилата [1] и метилметакрилата [2] на поливинилацетате (ПВА) с использованием озонированного ПВА в качестве макроинициатора. В настоящей работе приведены результаты привитой полимеризации акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот на озонированном ПВА в метанольных и водно-метанольных растворах. Наблюдаемое в работе [1] ускоряющее действие воды на полимеризацию диметиламиноэтилметакрилата объяснялось электростатическими и конформационными факторами. Аналогичного действия воды можно было ожидать и в случае привитой полимеризации АК и МАК в водно-метанольном растворе. Действительно, при полимеризации АК в присутствии озонированного ПВА скорость полимеризации при 60° увеличивается от $2,1 \cdot 10^{-4}$ в метанольной среде до $6,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с в смеси метанола с водой при концентрации последней, равной 13 моль/л, [АК] = 6 моль/л (рис. 1). Такое, более чем 3-кратное увеличение скорости полимеризации при сохранении гомогенности реакционной системы можно приписать изменению кинетических констант благодаря ионизации АК в водно-органической среде. Из температурной зависимости скоростей привитой полимеризации АК при концентрации воды 10,5 моль/л определялись эффективная энергия активации процесса $E_{\text{эфф}} = 68,75 \pm 3,3$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $A = 4,96 \cdot 10^7$ (рис. 2, кр. 1). Из зависимости $\lg W = f[\lg [АК]]$ был определен порядок реакции по мономеру, равный 2 (рис. 3).

Более подробно исследовалась привитая полимеризация МАК на озонированном ПВА. Увеличение скорости процесса в водно-метанольной среде по сравнению с метанольной наблюдалось и в этом случае. Из температурной зависимости скоростей инициирования, определенных методом ингибирования стабильным радикалом RNO, определялись

$E_{\text{ин}} = 72,5 \pm 2,9$ кДж/моль и $A_{\text{ин}} = 2,9 \cdot 10^5$. Для скорости полимеризации при $[\text{H}_2\text{O}] = 8,3$ моль/л, $E_{\text{эфф}} = 72,5 \pm 1,25$ кДж/моль и $A_{\text{эфф}} = 2,08 \cdot 10^5$ (рис. 2. кр. 3).

Рассчитаны также отношения $k_p/k_0^{1/2}$, составившие при $50^\circ - 0,078$; $55^\circ - 0,10$; $60^\circ - 0,134$; $65^\circ - 0,147$ и $E_p - 1/2 E_0 = 36,25$ кДж/моль.

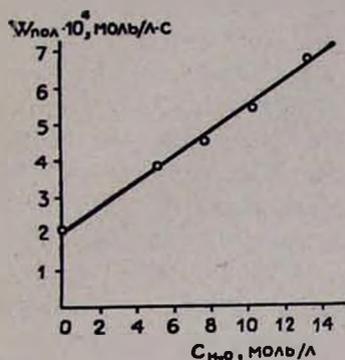


Рис. 1. Зависимость скорости привитой полимеризации АК на озонированном ПВА от концентрации воды, $t = 60^\circ\text{C}$, $[\text{AK}] = 6,0$ моль/л.

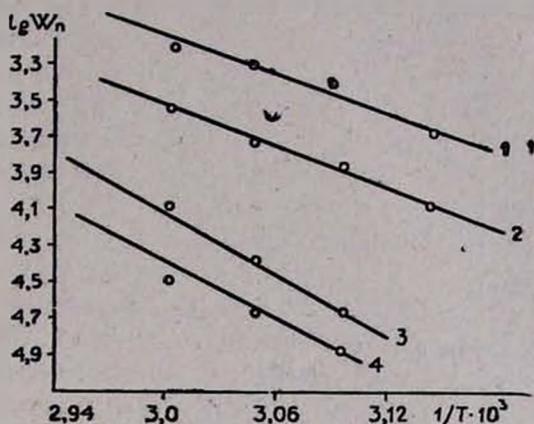


Рис. 2. Зависимость $\lg W_{\text{пол}}$ от $1/T$. При $[\text{AK}] = 6,2$ моль/л: 1 — прививка на ПВА. 2 — матричная полимеризация АК на ПВА. $[\text{MAK}] = 6,0$ моль/л; 3 — прививка на ПВА, 4 — матричная полимеризация МАК на ПВА.

Для выяснения возможного влияния скелетного прививаемого полимера (ПВА) на полимеризацию АК или МАК была проведена полимеризация этих мономеров в присутствии неокисленного ПВА в водно-метанольной среде. Оказалось, что оба мономера полимеризуются со скоростями, соизмеримыми с наблюдаемыми при полимеризации на окисленном ПВА. Влияние ПВА на полимеризацию мономеров видно из того, что в его отсутствие в аналогичных условиях полимеризация не наблюдается. При $[\text{AK}] = 6,2$ моль/л скорость полимеризации АК возрастает от $8,6 \cdot 10^{-5}$ (45°) до $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с (60°) при $[\text{ПВА}] = 0,22$ моль/л, $[\text{CH}_2\text{OH}] = 9,76$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 8,3$ моль/л ($E_{\text{эфф}} = 72,51 \pm 1,67$ кДж/моль, $A_{\text{эфф}} = 7,9 \cdot 10^7$) (рис. 2, кр. 2). В случае $[\text{MAK}] = 6,0$ моль/л, $[\text{ПВА}] = 0,22$ моль/л, $[\text{CH}_2\text{OH}] = 8,6$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 7,7$ моль/л скорости полимеризации МАК увеличиваются от $2,4 \cdot 10^{-5}$ (50°) до $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с (65°) ($E_{\text{эфф}} = 76,25 \pm 2,08$ кДж/моль, $A_{\text{эфф}} = 5,76 \cdot 10^7$) (рис. 2, кр. 4).

Методом ингибирования определялась также энергия активации инициирования полимеризации МАК, $E_{\text{ин}} = 83,3 \pm 2,08$ кДж/моль, $A = 1,38 \cdot 10^5$. Рассчитанные $E_p - 1/2 E_0 = 34,17$ кДж/моль, а отношения $k_p/k_0^{1/2}$ составляют от 0,063 (50°) до 0,117 (65°).

По всей вероятности, интересный факт радикальной полимеризации АК и МАК в отсутствие радикальных возбудителей надо приписать матричной полимеризации этих мономеров на ПВА цепях. Исходя из химической структуры ПВА и акриловых кислот, это представляется воз-

можным путем фиксации молекул ненасыщенной кислоты вдоль макромолекул ПВА через водородные связи между карбоксильными группами кислот и карбонильными группами ПВА.

Было исследовано также гидродинамическое поведение синтезированных продуктов в метанольных растворах при 25°. Так, характеристическая вязкость ПВА—(прив. АК) составляет 3,7 дл/г, что значи-

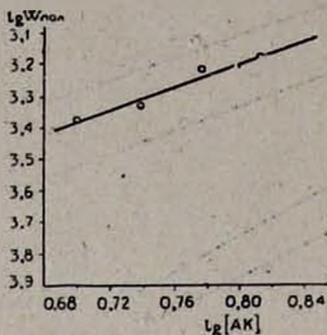


Рис. 3. Зависимость $\lg W_{\text{пол}}$ от $[AK]$ при $t = 60^\circ C$.

тельно больше $[\eta] = 0,5$ для ПВА и $[\eta] = 0,8$ для смеси последнего с ПАК в том же соотношении, что и в привитом продукте. Характеристическая вязкость матричного продукта ПВА + ПАК $[\eta] = 1,7$ также больше того же параметра смеси полимеров, что объясняется ужесточением наложенных друг на друга макромолекулярных цепей ПВА и МАК.

ПВА—(прив.-МАК) был подвергнут щелочному омылению в метанольном растворе. В результате был получен ПВС—(прив.-МАК), растворимый в метаноле, благодаря привитым цепям ПМАК, увлекающим за собой не растворимые в метаноле скелетные макромолекулы ПВС. Характерно увеличение $[\eta]$ от 0,32 до 4,64 вследствие прививки, а для ПВС—(прив.-МАК) чрезвычайно большое значение $[\eta]$, достигающее до 120 дл/г. Такую высокую вязкость можно объяснить только образованием «звездообразных» привитых структур, состоящих из свернутых, не растворимых в метаноле макромолекул ПВС, и выпрямленных, растворимых в метаноле ветвей ПМАК.

Экспериментальная часть

Окисление ПВА в метанольном растворе проводили по ранее описанной методике [1]. Очистку мономеров осуществляли вакуум-перегонкой.

Кинетику привитой и матричной полимеризации исследовали dilatометрически. Вязкости полимерных растворов определяли в вискозиметре Уббелоде. Щелочное омыление привитого сополимера проводили по известной методике [3].

ԱՎՐԻԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՄԲ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՎՐԱ

Բ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԻՆՈՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Իրականացված է ակրիլաթթվի և մետակրիլաթթվի պատվաստված պոլիմերացումն օգտնացված պոլիվինիլացետատի մեթանոլային լուծույթում: Ուսումնասիրված են պրոցեսի կինետիկական և էներգետիկ պարամետրերը: Զուր-մեթանոլային լուծույթում դիտվել է պրոցեսի արագության մեծացում:

Ցույց է տրված, որ ակրիլաթթուների պատվաստված պոլիմերացումը գնում է նաև շօքսիդացված պոլիվինիլացետատի վրա «մատրիցային» մեխանիզմով:

Ուսումնասիրված է պատվաստված համապոլիմերների մածուցիկություն-

GRAFTING POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACIDS ON POLYVINYLACETATE ACTIVATED BY OXIDATION

R. V. EGOYAN, V. V. GRIGORIAN, S. M. GUINOSSIAN
and N. M. BEYLERIAN

Graft copolymers, i. e. polyvinylacetate—(graft-acrylic acid) and polyvinylacetate—(graft-methacrylic acid) have been obtained by the polymerization of acrylic acids in methanolic and aqueous-methanolic solutions of polyvinylacetate activated by ozone. The kinetic and energetic parameters of the polymerization process have been studied. It has been found that the presence of water in the reaction system promotes the process significantly. It has been established that acrylic acids are polymerized also in the presence of inoxidized polyvinylacetate by mechanism of matrix polymerization. The viscosity of methanolic solutions of the copolymers and polyvinylalcohol—(graft-acrylic acid), obtained by the basic hydrolysis of the graft-analog.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М., ВМС, 25Б, 314 (1983).
2. Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М., Уч. зап. ЕГУ, № 3 (154), 76 (1983).
3. Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Мармарян Г. А., Арм. хим. ж., 26, 442 (1973).

Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 615—624 (1984 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.6 : 546 : 57.

РАВНОВЕСИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ПРИ СОРБЦИИ ТИОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА

А. Е. АГАДЖАНИЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН
и Г. Г. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 1982

Изучен механизм сорбции тиосульфатного комплекса серебра на аннионитах различной основности и показано, что сорбция одного мг-эка иона $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ сопровождается вытеснением одного мг-эка иона Cl^- или $S_2O_3^{2-}$ из смолы. Методом ИК спектроскопии получены и идентифицированы спектры как сорбированных комплексов, так и чистых солей. Установлено, что константа обмена с повышением основности аннионита уменьшается.

Рис. 4, табл. 5, библиограф. ссылок 9.