

## ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Э. В. ПОКРИКЯН, С. М. ЛЯРАПЕТЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН,  
Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 V 1984

Исследована кинетика инициированной персульфатом калия полимеризации винилацетата в водно-эмульсионной системе с защитным коллоидом—поливиниловым спиртом, в присутствии и в отсутствие аппретированного перлитового песка. Показано, что наполнитель существенно не влияет на кинетическое поведение полимеризации винилацетата.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 14.

При полимеризационном наполнении полимеров полимеризация соответствующего мономера проводится в присутствии наполнителя (часто аппретированного). Наполнитель может оказаться нейтральным, но может и влиять как на кинетику процесса, так и на формирование полимера. В частности, ранее нами было показано, что при полимеризационном наполнении поливинилацетата (ПВА) аппретированным хлорсиланами вспученным перлитовым песком (ПП) в водно-эмульсионной системе в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта (ПВС), имеет место снижение как молекулярной массы, так и степени разветвленности получаемого полимера [1].

Настоящая статья посвящена исследованию влияния наполнителя—аппретированного ПП, на кинетику полимеризации винилацетата (ВА) в условиях полимеризационного наполнения. По кинетике полимеризации ВА в литературе имеются несогласующиеся данные [2—4], что в частности обусловлено различием в условиях осуществления процесса. В этой связи для сравнения нами проведены параллельные серии экспериментов в присутствии и в отсутствие ПП при прочих равных условиях.

Как показали опыты (рис. 1), в выбранных условиях (оптимальных для полимеризационного наполнения) кинетические кривые полимеризации ВА с помощью персульфата калия (ПК) в отсутствие и в присутствии ПП симбатны, имеют небольшой индукционный период и характеризуются линейностью до 70—80% превращения мономера. ПП несколько влияет лишь на скорость полимеризации, причем пропорционально количеству ПП (рис. 2), что может быть обусловлено, в частности, уменьшением скорости распада ПК в присутствии аппретированного ПП [5]. Представлялось интересным выяснение влияния ПП на порядок реакции по отдельным компонентам. В таблице приведены значения скоростей полимеризации ВА при варьируемых концентрациях мономера, инициатора, эмульгатора в отсутствие и в присутствии ПП и порядки реакции по этим реагентам.

Из зависимостей  $\lg v \sim f(n \lg C)$ , где  $C$  — концентрация варьируемых веществ (рис. 3—5), определены порядки реакции ( $n$ ) по отдельным компонентам. Согласно полученным результатам, порядок реакции по мономеру составляет 0,37 и не зависит от присутствия ПП.

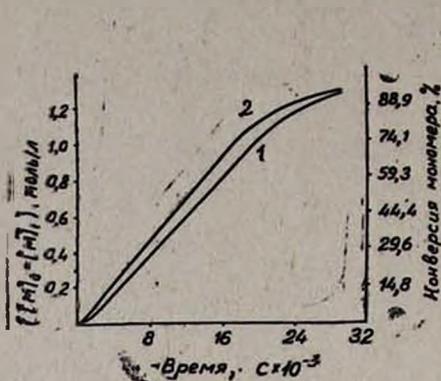


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВА в присутствии (1) и в отсутствие ПП (2). Условия полимеризации отмечены в табл. звездочками.

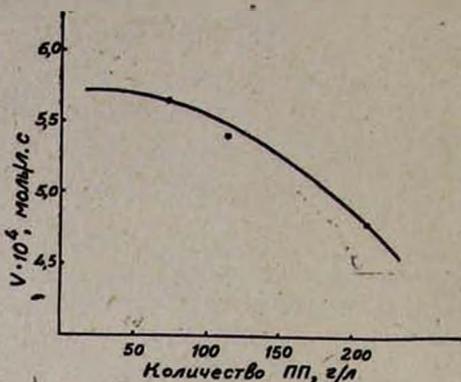


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ВА от количества ПП. Условия полимеризации:  $[VA] = 1,37$  моль/л,  $[PK] = 0,0168$  моль/л,  $[ПВС] = 0,259$  моль/л.

Таблица

Скорости полимеризации ВА ( $v$ ) при варьируемых концентрациях ( $C$ ) мономера, инициатора и эмульгатора в отсутствие и в присутствии ПП (114 г/л) при 60°C и порядки реакции по реагентам ( $n$ )

	В отсутствие ПП			В присутствии ПП		
	$C$ , моль/л	$v$ , моль/л · с	$n$	$C$ , моль/л	$v$ , моль/л · с	$n$
ВА	1,32*	5,71	0,37	2,34	6,82	0,37
	0,75	4,65		1,37*	5,36	
	0,32	3,39		0,70	4,36	
				0,37	3,32	
ПК	0,0173*	5,71	0,51	0,0168*	5,36	0,48
	0,0088	4,21		0,0110	4,31	
	0,0079	3,55		0,0386	3,89	
ПВС	0,259*	5,71	0,22	0,259*	5,36	0,17
	0,130	4,85		0,177	4,80	
	0,057	4,00		0,060	4,00	

\* Звездочкой отмечены концентрации компонентов, оставляемые постоянными при варьировании концентрацией третьего компонента.

Известно, что при размере диспергированных частиц в полимеризационной массе более 0,1 мкм число радикалов в частице может быть больше 1 [6], и резко возрастает с увеличением размеров частиц [7]. Теория эмульсионной полимеризации Смита—Эварта применима при размерах частиц  $\leq 0,1$  мкм, когда число радикалов в частице в среднем равно 0,5, [8]. При размерах частиц более 0,1 мкм кинетика полимеризации будет отклоняться от теории Смита—Эварта [8]. Микро-

скопическое исследование (увеличение  $\times 1200$ ) полимеризационной массы в нашем случае в отсутствие ПП показало, что размеры частиц колеблются в пределах 0,4—2,0 мкм, при конверсии мономера  $> 20\%$  уменьшаются до 0,2—0,5 мкм и остаются постоянными до 70—80% конверсии. В присутствии ПП ни до, ни в процессе полимеризации диспергированные частицы не наблюдаются; видны только частицы ПП, что обусловлено адсорбцией частиц на поверхности наполнителя, вследствие чего их размеры могут только возрастать. Таким образом, в обоих случаях неизбежно отклонение от закономерностей эмульсионной полимеризации в сторону закономерностей полимеризации в массе [9—11], и поэтому величина порядка реакции по мономеру—0,37 объяснима. Тот факт, что порядок по мономеру в присутствии ПП такой же, как в его отсутствие, говорит о том, что увеличение размеров частиц при адсорбции несущественно и механизм в присутствии ПП не меняется. С вышесказанным согласуются также близкие значения порядков полимеризации по инициатору в отсутствие (0,51) и в присутствии ПП (0,48); в обоих случаях обрыв имеет бимолекулярный характер.

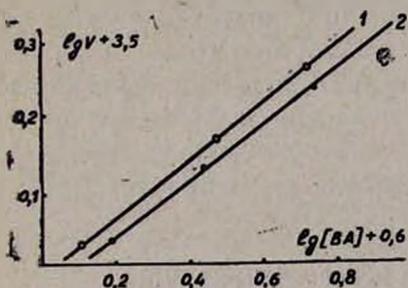


Рис. 3. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации ВА от концентрации ВА (1 — в отсутствие ПП, 2 — в присутствии ПП).

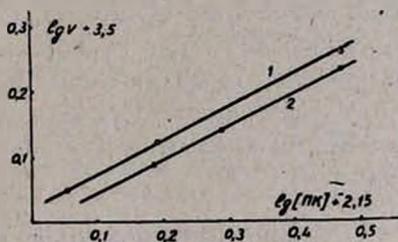


Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации ВА от концентрации ПК (1 — в отсутствие ПП, 2 — в присутствии ПП).

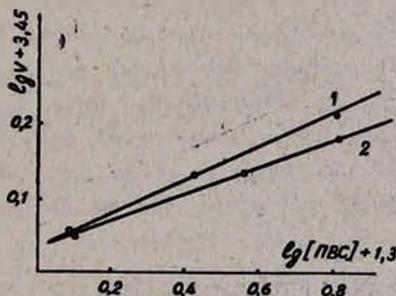


Рис. 5. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации ВА от концентрации ПВС (1 — в отсутствие ПП, 2 — в присутствии ПП).

Существенно ПП влияет на порядок реакции по эмульгатору, составляющий 0,22 в отсутствие ПП и уменьшающийся до 0,17 в его присутствии. ПП адсорбирует мономер, тем самым уменьшает роль эмульгатора, чем и можно объяснить наблюдаемое расхождение в порядках реакции по ПВС.

Энергия активации полимеризации ВА в присутствии ПП не сильно отличается от данных, приводимых в литературе для полимеризации ВА, инициированной ПК [12], и составляет 18,3 ккал/моль.

Таким образом, в выбранных условиях ПП существенно не влияет на кинетическое поведение и механизм полимеризации ВА.

### Экспериментальная часть

ВА ректификат очищали частичной полимеризацией и фракционной перегонкой под азотом с отбором фракции, кипящей при 67,8—67,9°/680 мм. ПК использовали после 5-кратной перекристаллизации [13], ПВС—промышленный, марки 16/1, ПП фракции—50 мкм аппретировали триметилхлорсиланом, как описано ранее [14]. Уксусная кислота марки «х. ч.»—свежеперегнанная, вода—бидистиллят.

Полимеризацию ВА исследовали dilatометрическим методом. В реактор загружали ПК и ПП, в две емкости, соединенные с реактором, помещали водный раствор ПВС и смесь ВА с уксусной кислотой (из расчета 0,95 моль/л). После 3-кратной дегазации путем замораживания жидким азотом и оттаивания в вакууме ( $10^{-4}$  тор) компоненты помещали в реакторе dilatометра, снабженном магнитной мешалкой. Для растворения ПК и гомогенизации системы полимеризационную массу перемешивали 20 мин при 10—12°. Полимеризацию проводили при  $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании до 15—20% конверсии ВА. Полимеризацию ВА в отсутствие ПП проводили аналогично.

### ԼՅՈՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻՅՈՒՄԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Է. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Մ. ԳՆՎՈՐԿՅԱՆ,  
Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրային միջավայրում պաշտպանիչ կոլոիդի՝ պոլիվինիլային սպիրտի, ներկայությամբ վինիլացետատի կալիումի պերսուլֆատով հարուցված պոլիմերացման կինետիկան ապրետացված պերլիտային ավազի ներկայությամբ և բացակայությամբ: Երկու դեպքերի համար արագության մոնոմերի, հարուցիչի և էմուլգատորի կոնցենտրացիաներից կախվածության համեմատությունը ցույց է տալիս, որ լցոնը էպես չի ազդում վինիլացետատի պոլիմերացման կինետիկական վարքի վրա:

### THE INFLUENCE OF FILLER UPON VINYLACETATE POLYMERIZATION KINETICS

E. V. POKRIKIAN, S. M. AYRAPETIAN, S. M. GUEVORKIAN,  
L. A. AKOPIAN and S. G. MATSOYAN

A kinetics of vinylacetate polymerization has been investigated without and in the presence of appreted perlite sand. A process was induced by potassium persulfate and accomplished in aqueous media by

using of polyvinyl alcohol as defencing colloid. In two cases a dependence of reaction rate upon concentration of monomer, initiating agent and emulgator has been studied and conclusion made was that filler doesn't strongly influence vinylacetate polymerization kinetics.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, С. М. Айрапетян, А. Е. Сардарян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 36, 262 (1983).
2. М. Линдeman, Механизм полимеризации винилацетата, в кн. «Полимеризация виниловых мономеров», под ред. Дж. Хема, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 50.
3. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», 1974, стр. 256.
4. В. И. Елисеева, Полимерные дисперсии, Изд. «Химия», М., 1980, стр. 43.
5. Э. В. Покрикян, И. С. Цатурян, С. М. Айрапетян, Л. А. Акопян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 37, 525 (1984).
6. W. Stokmeyer, J. Polym. Sci., 24, 314 (1957).
7. В. М. Van der Hoff, J. Polym. Sci., 44, 241 (1960).
8. У. Купер, Эмульсионная полимеризация, в кн. «Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров», под ред. А. Дженкинса, Изд. «Мир», М., 1977, стр. 199.
9. Т. В. Крейнер, С. Г. Никитина, М. Э. Розенберг, ЖПХ, 55, 1647 (1982).
10. С. Г. Рогова, С. С. Мнацаканов, Э. С. Шульгина, М. Э. Розенберг, С. Я. Френкель, ЖПХ, 44, 1103 (1971).
11. Э. С. Шульгина, С. Г. Рогова, В. М. Беляев, М. Э. Розенберг, ЖПХ, 45, 1848 (1972).
12. W. Vaade, H. Moritz, K. H. Reichert, J. Appl. Polym. Sci., 27, 2249 (1982).
13. А. М. Торопцева, В. М. Белгородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 83.
14. Л. А. Акопян, Э. В. Покрикян, С. М. Айрапетян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 35, 754 (1982).

Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 653—657 (1984 г.)

УДК 615.462:678.03.617

### СЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ КРЕАТИНИНА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ, ПОКРЫТОМ ПОЛИ-*o*-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, М. С. МАЦОЯН, Л. Р. ГАЛСТЯН,  
Л. А. СААКЯН и Э. С. ГАБРИЕЛЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 27 I 1984

Изучена возможность селективной сорбции биологического токсина креатинина из сыворотки крови урологических больных в из водного раствора углем ИГИ-40, покрытым гомополимером *o*-винилбензойной кислоты. При этом установлено, что наряду с физической сорбцией имеет место хемосорбция и поглощательная способность угля, покрытого полимером *o*-ВБК, значительно превышает уголь ИГИ-40.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 5.

В последние годы большое внимание привлекает метод очистки крови с использованием колонок с различными сорбентами (гемосорб-