

Химия

УДК 542.952+547.361+547.292

СИСТЕМА ПЕРСУЛЬФАТ–ТРИЭТАНОЛАМИН КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНИЦИАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Э. Р. САРУХАНЯН, П. Г. МИНАСЯН*

Химический факультет ЕГУ, Армения

Установлено, что при 298 К в водных растворах в присутствии малых концентраций персульфата калия (ПК) и триэтанолamina (ТЭолА) акриловая кислота ($[AK]_0=0,5 M$) в течение нескольких часов практически полностью полимеризуется. Получается высокомолекулярная и полностью растворимая в воде полиАК.

Механизм процесса сложен. Полимеризация протекает ступенчато. Вероятно, это обусловлено тем, что по ходу процесса меняется природа активатора гомолиза ПК. Сначала им является ТЭолА. Известно, что под воздействием ПК в водных растворах последовательно протекают следующие превращения: ТЭолА→диэтаноламин (ДЭолА)→моноэтаноламин (МЭолА).

ДЭолА и МЭолА отдельно с ПК не образуют иницирующих систем, но оба могут с АК конденсироваться с образованием соответствующих третичных аминов, способных с ПК продолжать иницирование полимеризации АК, но с меньшей скоростью.

Ключевые слова: акриловая кислота, полимеризация, скорость реакции, редокс-инициатор.

Введение. Акриловая кислота (АК) относится к классу водорастворимых, ионизирующихся мономеров. Водорастворима также полиАК (ПАК). Интерес к ним возник в середине 40-х годов прошлого века [1] и значительно возрос в последние годы из-за возможности применения ПАК в биотехнологии, медицине и т.д. [2–5]. Определенный практический интерес представляют сополимеры, состоящие из гидрофобных и гидрофильных звеньев, например: стирол+АК, метилметаакрилак+АК и т.д. На их основе получают чернила, адгезивы, покрыватели [6].

В [7] описан метод синтеза микропористых гидрофобных мембран на основе полипропилена, на поверхность которого нанесена ПАК. Эти мембраны используются в Ni–Cd-электрических батареях. В последние годы большой интерес вызывает также получение нанокомпозитов путем внедрения неорганических и органических веществ, в частности АК или акрилата натрия, в глину, где и иницируется полимеризация γ -радиацией [8]. Для иммобилизации ферментов используются коллоидные частицы, имеющие размеры порядка нанометра. Такие системы получают сополимеризацией акриламида с АК в обращенных микроэмульсиях [9].

* E-mail: parandzemminasyan@mail.ru

Чтобы управлять химическими реакциями, в частности полимеризацией, необходимо провести детальные кинетические исследования. В монографии [1] описаны и обсуждены результаты таких исследований, опубликованных до 1973 г. В первых исследованиях кинетики полимеризации АК в качестве инициатора использовали динитрилоизомаляную кислоту (ДАК) при $T \geq 323 \text{ K}$ [10]. Детально изучено влияние рН среды на скорость полимеризации (W_n), т.к. при рН > 10 речь идет о полимеризации акрилат-аниона, а не АК [10, 11]. Немаловажно влияние природы среды, т.к. она действует на равновесие $2\text{AK} \leftrightarrow$ димер. В актах роста цепей участвуют АК, ее димер, а также $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}^-$ [12]. Наличие димеров установлено экспериментально [13]. Особое место занимает вода как растворитель. Если в случае большинства классических мономеров в стационарной области W_n описывается кинетическим уравнением

$$W_n = k [I]^{0.5} [M], \quad (1)$$

где I – инициатор полимеризации, а M – мономер, то для АК оно имеет вид $W_n = k [I]^{0.5} [M]^{1.5}$ (см. [1], стр. 10, 24, 26 и 27), инициаторы ДАК или ПК.

Как с теоретической, так и с практической точки зрения важен вопрос природы инициатора, т.к. от него зависит не только температура ведения полимеризации, но и W_n , а также свойства продукта процесса – образующегося полимера. Если ДАК и ПК действуют при $T \geq 323 \text{ K}$, то применение УФ-облучения позволяет иницировать полимеризацию при температурах $< 298 \text{ K}$ [1]. Полимеризацию даже твердой АК можно иницировать γ -радиацией [14]. В [15] высказано предположение о том, что при применении ПК в качестве инициатора в акте иницирования участвуют АК (в кислых средах) и $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}^-$ при рН ≥ 12 ($T = 323 \text{ K}$). Это позволяет обосновать уравнение (1).

Особый интерес представляют редокс-инициаторы, состоящие из окислителя (из пероксидов) и восстановителя. Они позволяют вести полимеризацию при температурах $\leq 303 \text{ K}$. Авторами [16] предложена система $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для иницирования полимеризации АК в водных растворах. Этот инициатор действует уже при 305 K . Ими установлено, что $W_n = k [\text{KMnO}_4]^n [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^m$ [АК]. Значения n и m зависят от условий ведения процесса.

Для получения композиции, состоящей из крахмала и ПАК в [17] предложена система $\text{KBrO}_3 +$ диоксидтиомочевина для иницирования полимеризации АК при $T = 303 - 323 \text{ K}$. В работе отсутствует количественный анализ кинетических данных. Лю и Брукс [18] использовали редокс-систему $\text{KBrO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ для иницирования полимеризации АК в обращенных дисперсиях ($T = 296 \text{ K}$). Авторами не приведено уравнение для скорости реакции.

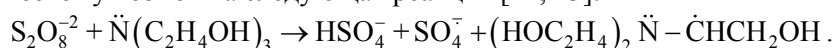
При проведении “осадительной” полимеризации в толуоле с использованием в качестве инициатора 2,2'-азобис-динитрил(2,4-диметилвалериановой кислоты) ($T \geq 313 \text{ K}$) авторами [19] установлено, что $W_n = k [I]^{0.6} [M]^{1.7}$. При применении персульфата натрия (ПН) $W_n = k [\text{ПН}]^{0.5} [\text{АК}]^{1.5}$.

Прогресс техники дает возможность применения новых видов инициаторов. Для иницирования полимеризации АК использован импульсный лазер [20] и электрический разряд (плазменная полимеризация) [21].

Из этого краткого обзора следует, что для иницирования радикальной полимеризации АК в растворах не применялись пероксаминные инициаторы.

Нами изучены системы пероксиды–амины и показано, что в частности система ПК (или пероксид бензоила)–триэтаноламид (Тэола) является очень

эффективным инициатором радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров [22, 23]. В данной работе мы исследовали эффективность системы ПК–ТЭоЛА в качестве инициатора полимеризации АК в водных растворах. Известно, что в кислых средах амины превращаются в соответствующие сопряженные кислоты $(\text{HNR}, \text{R}_2\text{R}_3)^+$, которые не реагируют с ПК. В нашем случае $\text{AK} + \text{ТЭоЛА} \leftrightarrow (\text{НОС}_2\text{H}_4)_3 \overset{+}{\text{N}}\text{H}\overset{-}{\text{O}}\text{СОСН} = \text{CH}_2$. Так как и АК, и ТЭоЛА слабые электролиты, то в системе должны существовать свободные молекулы ТЭоЛА. Поэтому возможна следующая реакция [22, 23]:



Материалы и методы. Расходование АК определялось dilatометрически в бескислородной среде. В результате полимеризации АК зависимость сокращения объема реакционного раствора в *моль/л* от температуры выражается формулой $V = 15,9 - 0,044(T - 30)$ [24]. Таким образом при 30°C в результате полимеризации одного моля АК объем сокращается на $15,9 \pm 0,1$ мл.

Методика очистки реагентов описана в [25]. Очищенная АК регулярно передавалась нам Ереванским филиалом “Пластполимер”, за что выражаем нашу глубокую благодарность канд. хим. наук В. Ерицяну.

Полученные результаты и их обсуждение.

1. *Полимеризация АК в водных растворах.* Все опыты ставились при 298 K . Кинетические кривые полимеризации АК приведены на рис. 1 и 2. Условия опытов: $[\text{ПК}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, $[\text{ТЭоЛА}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{АК}]_0 = 0,5\text{ M}$.

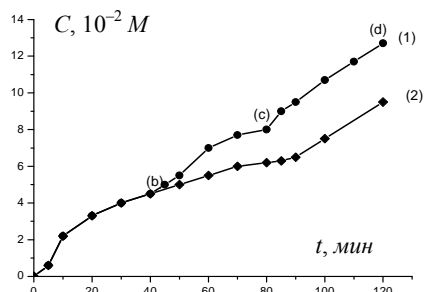


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации АК: кр. 1 (•) – водный раствор; кр. 2 (■) – двухфазная система вода–бензол (2:1).

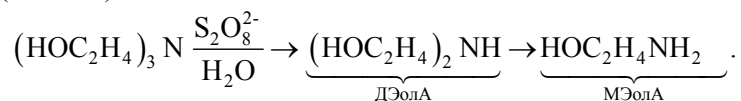
Из рис. 1 (кр. 1) следует, что система ПК+ТЭоЛА действительно является эффективным инициатором для полимеризации АК в водных растворах, $W_n^0 = 2,4 \cdot 10^{-3}\text{ M/мин}$. На следующий день конверсия составляла более 98%. Характеристическая вязкость водного раствора $[\eta] = 1,1\text{ дл/г}$. Метод описан в [26]. Полимеризация протекает последовательно: области ов, вс и cd; только

область cd прямолинейна. Это необычное явление может быть результатом:

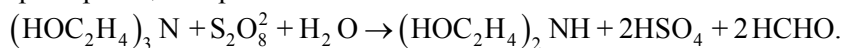
а) образование в ходе полимеризации вещества, положительно действующего на активность иницирующей системы;

б) согласно [27], третичные амины окисляются пероксидами последовательно по схеме $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{R}_2\text{NH} \rightarrow \text{RNH}_2$.

В частности, в водных растворах ТЭоЛА окисляется ПК и превращается в диэтаноламин (ДЭоЛА), который в свою очередь превращается в моноэтаноламин (МЭоЛА):



Суммарная реакция первого этапа :



Хотя вторичные и первичные неароматические амины не реагируют с пероксидами радикальным механизмом [28, 29], но они легко конденсируются с ненасыщенными соединениями по механизму Микаэля с образованием третичных аминов. Последние легко образуют иницирующие редокс-системы с пероксидами. В частности ДЭоЛА легко конденсируется с бутилакрилатом [30], а продукт конденсации акрилонитрила с R_2NH образует с пероксидом бензоила эффективный инициатор радикальной полимеризации [31].

Для выяснения правдоподобности выдвинутых двух предположений (а и б) нами выполнены следующие опыты.

II. *Проведение полимеризации АК в двухфазных системах вода–жир.*

Начальные условия оставались постоянными. В качестве ”жира” был взят бензол. Опыты ставились при объемных отношениях: $V_{H_2O} : V_{C_6H_6} = 2:1$ (1) и $V_{H_2O} : V_{C_6H_6} = 1:1$ (2). Как видно из рис. 1, в случае (1) (кр. 2) присутствие бензола практически не влияет на W_n^0 . В этом случае глубина конверсии через несколько часов составляет 93%. Образовавшаяся ПАК высокомолекулярна. В области бс в присутствии бензола наблюдается уменьшение W_n , снижается и степень конверсии (73%). Таким образом, предположение (а) не подтверждается.

Для проверки второго предположения, по которому ДЭоЛА (первый продукт превращения ТЭол) реагирует с АК по схеме $R_2NH + CH_2 = CHX \rightarrow CH_3 - C(H)X - NR_2$ с образованием нового третичного амина, способного с ПК образовать редокс-инициатор, были поставлены следующие опыты. В инертной атмосфере была изготовлена эквимольная реакционная смесь: $2 \cdot 10^{-2} M$ АК + $2 \cdot 10^{-2} M$ ДЭоЛА. После 3-х суток на основании этой смеси был изготовлен водный раствор, содержащий в дилатометре $1 \cdot 10^{-2} M$ ПК, $1 \cdot 10^{-3} M$ полученной смеси и $0,5 M$ АК, среда $V_{H_2O} : V_{C_6H_6} = 1:1$ (рис. 2).

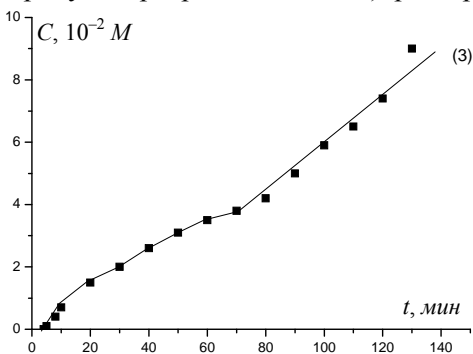
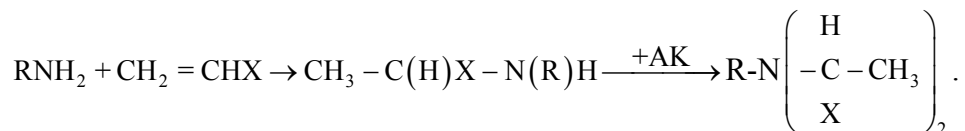


Рис. 2. Кинетическая кривая полимеризации АК в двухфазной системе вода–жир (1:1).

Из рис. 2 следует, что при 298 K при полном отсутствии ТЭоЛА инициируется полимеризация и на кинетической кривой вместо трех наблюдаются две области. Интересно отметить, что в трех опытах W_n в прямолинейной области имеет примерно одно и то же значение $1 \cdot 10^{-3} M/мин$. По-видимому, инициатором в этой области является ПК+продукт конденсации МЭоЛА+АК:



Этот продукт уже является третичным амином.

Таким образом, система ПК–ТЭоЛА является эффективным и своеобразным инициатором для полимеризации АК в водных растворах при комнатных температурах. Общая система экологически чистая, т.к в конеч-

ном растворе имеются ПАК, оставшийся мономер (АК), продукт распада $K_2S_2O_8-KHSO_4$ и МЭола (коламин). В литературе нет данных, указывающих на вредность коламина. Все три аминоспирта обладают также антиоксидантными свойствами.

Поступила 29.12 2010

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
2. Ikada Y. // *Biomaterials*, 1994, v. 15, issue 10, p. 725–736.
3. Lee Shyh-Dar, Hsiue Ging-Ho, Chang P., Chuen-Thuen, Chen-Yu K. // *Biomaterials*, 1996, v. 17, issue 16, p. 1599–1608.
4. Burkhard K., Elke W., Thomas K. // *J. of Controlled Release*, 1998, v. 56, p. 149–158.
5. Caykara T., Guven O. // *European Polymer Journal*, 1999, v. 35, p. 113–119.
6. Lefay Ch., Charleux B., Save M., Chassenieux Ch., Guerret O., Magnet S. // *Polymer*, 2006, v. 47, p. 1935–1945.
7. Cisewski A., Kunick J., Ganczarek I. // *Electrochimica Acta*, 2007, v. 52, p. 5207–5212.
8. Zhang Bo, Yanfeng Li, Xinobing Pan, Xin Jia, Xiaolong Wang // *J. of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, v. 68, p. 135–142.
9. Yinghua Sh., Xiangying Zh., Jianjun Lu, Aiqin Zh., Kai Ch., Xiaogin Li // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, v. 350, p. 87–90.
10. Ito H., Suzuki S. // *J. Chem. Soc. of Japan, Ind. Chem. Sect.*, 1955, v. 57, p. 658–662.
11. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. // *Высокомолекулярное соединение*, 1971, А13, с. 1324–1327.
12. Chapiro A., Dulieu J. // *European Polymer Journal*, 1977, v. 13, p. 563–577.
13. Chapiro A., Laborie F. // *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1968, № 267, p. 1110–1112.
14. Chapiro A. // *European Polymer Journal*, 1973, v. 9, p. 417–27.
15. Manickam S.P., Venkatarao K., Subbaratnam N.R. // *European Polymer Journal*, 1979, v. 15, p. 483–487.
16. Misra G.S., Narain H. // *Die Makromolekulare Chemie*, 1968, B113, № 2593, p. 85–94.
17. El-Rafie M.N., Zahran M.K., El-Tahlawy Kh.F., Hebeish A. // *Polymer Degradation and Stability*, 1995, v. 47, p. 73–85.
18. Liu Z., Brooks B. // а) *J. Appl. Polymer Sci.*, 1997, v. 66, p. 2191; б) *Polymer*, 1999, v. 40, p. 2181–2188.
19. Bonyakan Ch., Hunkeler D. // *Polymer*, 1999, v. 40, p. 6213–6224.
20. Lacik I. // *Macromolecules*, 2003, v. 36, p. 9355–9363.
21. Topala I., Demitrascu N., Popa Ch. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2009, v. 267, p. 442–45.
22. Бейлерян Н.М. Системы амин–перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации. Автореф. дис. на соискание уч. степ. док. хим. наук. Ер., 1973.
23. Beyleyan N.M. *Trends in Molecular and High Molecular Science. Ch. 11.* NY, USA, 2005, p. 171–97.
24. Pej-Iun Jiang, Zhi-Cheng Zhang, Man-Wei Zhang // *J. Poly. Sci., Pt. Polymer Chemistry*, 1996, v. 34, p. 695–699.
25. Акопян Р.М. Изучение кинетики и механизма радикалообразования при окислении триэтил-, диэтилэтанол-, этилдиэтанол- и триэтаноламинов персульфатом калия в водных растворах. Автореф. дисс. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Ер., 1979.
26. Бактуров Е.А., Басулова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. 1981, с. 5.
27. Бейлерян Н.М. // *Хим. ж. Армении*, 1972, т. 25, № 8, с. 649–656.
28. Бейлерян Н.М. // *Ученые записки ЕГУ*, 1971, № 1, с. 128–145.
29. Beyleyan N.M. // *Oxid. Commun.*, 2001, v. 24, № 4, p. 477–503.
30. Бейлерян Н.М., Симонян Г.С. // *Кинетика и катализ*, 2002, т. 43, № 3, с. 367–370.
31. Бейлерян Н.М., Симонян, Г.С. Пирумян Э.Г. // *Инф. технологии и управление*, 2001, № 1, с. 44–46.

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԿԻԱՆՅԱՆ, Փ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

ՊՈՏՏՈՒՄՍՈՒԼՖԱՏ–ՏՐԻԵԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՆԱՍԱԿԱՐԳԸ՝ ՈՐՊԵՍ
ԱՐԳՅՈՒՆԱՎԵՏ ՆԱՐՈՒՑԻՉ ՍԵՆՅԱԿԱՅԻՆ ՋԵՐՍԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ
ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՆԱՍԱՐ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հաստատվել է, որ 298 Կ-ում ջրային լուծույթներում և՛ կալիումի պերսուլֆատի (Կպ), և՛ տրիէթանոլամինի (ՏէոլԱ) փոքր կոնցենտրացիաների ներկայությամբ մի քանի ժամվա ընթացում ակրիլաթթուն (ԱԹ) ($[A\Theta]_0=0,5 M$) գործնականորեն լրիվ պոլիմերվում է: Ստացվում է բարձրամոլեկուլային և ջրում լրիվ լուծվող պոլիԱԹ:

Պրոցեսի մեխանիզմը բարդ է: Պոլիմերումն ընթանում է աստիճանաբար: Հավանական է, որ դա պայմանավորված է նրանով, որ պրոցեսի ընթացքում փոխվում է Կպ-ի հոմոլիզը խթանող նյութի բնույթը: Սկզբում այդ նյութը ՏէոլԱ-ն է: Հայտնի է, որ Կպ-ի հետ փոխազդման հետևանքով ջրային լուծույթներում հաջորդաբար ընթանում են հետևյալ փոխարկումները. ՏէոլԱ \rightarrow դիէթանոլամին \rightarrow մոնոէթանոլամին: Մոնո և դիէթանոլամիններն առանձին առանձին վերցրած Կպ-ի հետ հարուցող համակարգեր չեն առաջացնում, բայց երկուսն էլ ԱԹ-ի հետ կոնդենսացվում են առաջացնելով՝ համապատասխան երրորդային ամիններ, որոնք ունակ են Կպ-ի հետ համատեղ շարունակել հարուցել ԱԹ-ի պոլիմերացումը, ավելի ցածր արագությամբ:

N. M. BEYLERIAN, E. R. SAROUKHANYAN, P. G. MINASYAN

POTASSIUM PERSULFATE–TRIETHANOLAMINE SYSTEM AS
EFFECTIVE INITIATOR FOR ACRYLIC ACID POLYMERIZATION IN
AQUEOUS SOLUTION AT ROOM TEMPERATURE

Summary

It is established that at $T=298 K$ in aqueous solution and in presence of low concentrations of potassium persulfate (PP) and triethanolamine (TEoLA) during some hours acrylic acid (AAc) ($[AAc]_0=0,5 M$) practically completely is polymerized.

The polymerization mechanism is complex. The process occurs gradually. It is assumed that during polymerization the nature of the compound, which stimulates PP homolysis is being changed. In the initial stage that compound is the TEoLA. It is established that in aqueous solutions under the action of PP occur the following transformations: TEoLA \rightarrow diethanolamine \rightarrow monoethanolamine. Both mono- and diethanolamines separately do not form with PP initiating systems. But they may be condensed with AAc with formation of corresponding tertiary amines, which with PP are able to continue polymerization's initiation but with less rate.