

УДК 541.127+547.821

Дж.Г. ЧШМАРИТЯН, Ш.А. МАРКАРЯН,
Н.С. МАНУКЯН, Н.М. БЕЙЛЕРЯН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ВОДНО-СУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ХЕЛАТА АМИНОАЦЕТАТА МЕДИ

Изучена кинетика радикальной полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат калия + аминоксигетат меди в присутствии диалкилсульфоксидов.

Показано, что уменьшение скорости полимеризации обусловлено как изменением соотношения медь(II) - аминоксигетат(I) от 1:2 до 1:1 с включением молекул сульфоксигда в комплекс, так и участием сульфоксигда в элементном акте передачи цепи.

Ранее было показано, что полимеризация акриламида (АА) в воде в присутствии хелата аминоксигетата меди протекает при комнатной температуре с константой скорости $K_{\text{эфф}}^{25^\circ\text{C}} = 3,12 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ и приводит к высокомолекулярному ($>10^6$), растворимому в воде полиакриламиду (полиАА) [1]. Установлено, что в присутствии диметилсульфоксигда (ДМСО) скорость полимеризации АА значительно уменьшается ($K_{\text{эфф}}^{25^\circ\text{C}} = 0,51 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$) [2]. Этот факт был объяснен преимущественным нерадикальным распадом персульфата калия в присутствии ДМСО. Однако такая интерпретация не полностью охватывает действие аминоксигетатного комплекса и сульфоксигда. Так, в [3] показано, что диалкилсульфоксигды (ДАСО) способны к реакциям передачи полимерной цепи. С другой стороны, известно, что сольватирующая способность ДАСО больше, и они могут замешать молекулы воды в комплексах ионов переходных металлов [4].

В данной работе исследована кинетика радикальной полимеризации АА в водно-сульфоксигдных растворах в интервале температур $25\text{-}40^\circ\text{C}$, инициированной системой персульфат калия (Р) + аминоксигетат меди, и определены коэффициенты передачи цепи на молекулу ДМСО и дибутилсульфоксигда (ДБСО), а также их температурная зависимость. Спектрофотометрическими измерениями выявлено изменение состава аминоксигетатного комплекса.

Результаты и их обсуждение. Методика исследования полимеризации и определение коэффициентов передачи цепи даны в [5]. Коэффициенты передачи цепи определены из функциональной зависимости:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \text{const} + C_{\text{SH}} \frac{[\text{SH}]}{[\text{M}]}$$

В системе $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + n\text{H}_2\text{O} + (m-n)\text{ДАСО}$ молекулы ДАСО могут замещать молекулы воды и координироваться с центральным ионом. Для подтверждения этого были проведены спектрофотометрические измерения системы $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{ДМСО}$. Результаты показали, что добавление ДМСО приводит к изменению состава медь(II): аминокетат(I) от 1:2 до 1:1, т.е. увеличение концентрации ДМСО способствует большему включению его в комплекс (рис.1). Поэтому разумно предположить, что в этой системе действует смешанный комплекс Cu^{2+} – аминокетат – ДМСО, который обладает меньшей иницирующей способностью. Приведенные ниже данные также показали, что способность ДМСО действовать как передатчик цепи сохраняется и в комплексе.

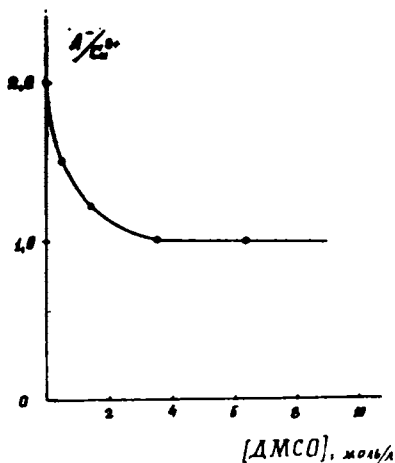


Рис.1. Зависимость состава комплекса аминокетата меди от концентрации ДМСО.

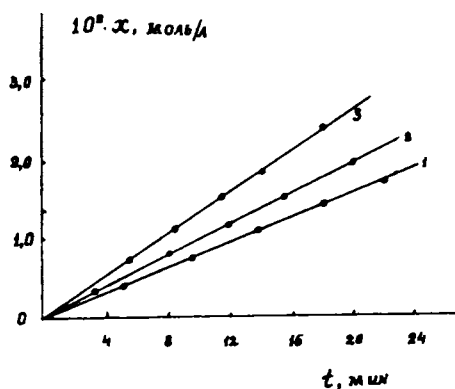


Рис.2. Кинетические кривые полимеризации акриламида в условиях: $[\text{P}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[\text{AA}]_0 = 0,25$,

$$[\text{A}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 20 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, } t = 25^\circ\text{C}$$

$$1 - [\text{ДБСО}]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$2 - [\text{ДМСО}]_0 = 0,1 \text{ моль/л, } 3 - [\text{ДМСО}]_0 = 0$$

Исследовано влияние концентрации ДМСО и ДБСО на скорость полимеризации ($W_{\text{пол}}$) АА и на среднюю молекулярную массу (\bar{M}_n) полученных образцов полиАА. Данные о влиянии концентрации ДМСО и ДБСО на скорость полимеризации АА при 25°C представлены на рис.2, откуда видно, что при одинаковом содержании сульфоксида (0,1 моль/л), замедляющее действие ДБСО выражено сильнее, чем ДМСО.

С увеличением концентрации ДАСО скорость полимеризации АА и средняя степень полимеризации (\bar{P}) уменьшаются.

Определены коэффициенты передачи цепи (C_{SH}) на молекулу ДМСО и ДБСО. Исследовано влияние температуры на вышеуказанные характеристики. Данные приведены в табл.1 и 2.

Таблица 1

Влияние концентрации ДАСО на скорость полимеризации и характеристическую вязкость ($[\eta]$).

ДАСО	$[\text{ДАСО}]_0$, моль/л	$10^2 \cdot W_{\text{пол}}$	$[\eta]$	$10^{-5} \cdot \bar{M}_{\eta}$	$10^{-3} \cdot \bar{P}$
ДМСО	0,00	0,13	4,0	5,1	7,2
	0,10	0,10	3,6	4,34	6,11
	1,5	0,071	2,52	2,53	3,56
	2,0	0,057	2,40	2,35	3,30
ДБСО	0,00	0,13	4,0	5,1	7,2
	0,05	0,10	3,16	3,5	5,0
	0,10	0,087	3,0	3,3	4,6
	0,15	0,070	2,9	3,1	4,4

Таблица 2

Влияние температуры на характеристики полимеризации АА

$[\text{ДАСО}] = 0,1$ моль/л	$t, ^\circ\text{C}$	$10^3 \cdot C_{\text{SH}}$	$10^2 \cdot W_{\text{пол}}$	$10^{-5} \cdot \bar{M}_{\eta}$
ДМСО	25	1,5	0,1	4,34
	30	1,8	0,2	3,30
	35	2,4	0,26	2,65
	40	-	0,55	-
ДБСО	25	12,5	0,087	3,30
	30	20,0	0,13	2,27
	35	27,5	0,2	2,13
	40	-	0,3	-

Из приведенных экспериментальных данных следует, что с увеличением концентрации ДАСО и температуры средняя молекулярная масса полиАА уменьшается.

В изученной системе уменьшение средней молекулярной массы полиАА объясняется участием молекул ДАСО в процессе образования хелата аминокетата меди и в акте передачи полимерной цепи.

Кафедра физической и
коллоидной химии

Поступила 25.II.1989

ЛИТЕРАТУРА

1. Чмаритян Дж.Г. Системы персульфат калия + аминокетаты меди и серебра как источники свободных радикалов. - Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван: ЕГУ, 1979.
2. Чмаритян Дж.Г., Тигранян А.Г., Бейлерян Н.М. Исследование кинетики полимеризации акриламида в водно-диметилсульфоксидной среде, инициированной персульфатом калия и системой персуль-

3. Մարքարյա Մ.Ա., Շիմարիտյա Ճ.Դ., Բեյլերյա Ն.Մ. Փոլիմերիզաքիա աքրիլամիդա վա յոդե վա քիստստվիա ճիալքիլսսլփոքսիդոս. - Արմ. քիմ.յ. 1989, տ.42, №10.
4. Մարքարյա Մ.Ա. ՅՄՔ ¹Ն վա քարադադիտնա քոմքլեքսա ճիալքիլսսլփոքսիդոս ս իոնա յո քոբալտ(II) յ Նիքել(II) վա յոդնա քաճոարա. - Տրստրսդրա քիմիա, 1988, տ.29, №5, ս.70-75.
5. Շիմարիտյա Ճ.Դ., Բեյլերյա Ն.Մ. Իզսդիա քինեդիքա քոլիմերիզաքիա աքրիլամիդա վա յոդնա քաճոարա, ինիքիվոնա յոդե սիստեդա քերսսլփատ քալիա + քելատ ամիոաքետատ սերերա. - Արմ.քիմ.յ., 1977, տ.30, №2, ս.120-127

Ջ.Հ.ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ, Շ.Ա.ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ,
Ն.Ս.ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ն.Մ.ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄՍԸ ՊՂՆՃԻ ԱՄԻՆԱԱՑԵՏԱՏԱՏԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ
ՆԵՐԿԱՅՆՔՅԱՄԲ ՋՈՐ-ՍՈՒԼՓՕՐՍԻԿԱՏԻՆ ԼՈՒՑՈՆՑՔՆԵՐԻՄ

Ա մ փ ո յ ո մ

ՈՒսոմնաաքիլվել է ջրո-սսլփոքսիդալին (դիմեթիլսսլփոքսիդ, դիքոմեթիլ-սսլփոքսիդ) լոծոթնեքոմ աքիլամիդի քոլիմերոման կիմեոդիկան քղնճի ամի-նաաքեոաալին կոմպլեքսի ներկալոթլամք 25-40°C ջերոմասոդնանալին մի-ջակալքոմ:

Ցոպ է սրվել, որ քոլիմերոման արաքոթլան յ քոլիմերոման միջին ա-սոդնանի փոքրաքոմը քալոմանաքոլոմ է քղնճի գլիցինաաոի մեջ կոմքոնենսոնե-րի հարաքերոթլան փոփոթոթլամք յ շղթալի փոխանքոման տարրալան փոլոմ դիալկիլսսլփոքսիդի մասնակցոթլամք:

J. H. CHSHMARITIAN, Sh. A. MARKARIAN,
N. S. MANUKIAN, N. M. BEYLERIAN

THE POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN THE PRESENCE
OF COPPER(II) GLYCINATE CHELATE IN WATER-SULFOXIDE
SOLUTIONS

SUMMARY

The kinetic investigation of the acrylamide polymerization in the presence of copper(II) glycinate complex in water-sulfoxide solution has been carried out.

It has been shown that the decrease of the overall rate and the mean degree of polymerization of AA is due to the change of the ratio of the components in the copper(II) glycinate including dialkylsulfoxide and to the participation of the later in the chain transfer reaction.