

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА,
 ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ ГИДРОПЕРЕКИСЬ
трет-БУТИЛА—ТРИЭТИЛАМИН И ГИДРОПЕРЕКИСЬ
трет-БУТИЛА—ПИПЕРИДИН

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Б. А. ОДАБАШЯН и **О. А. ЧАЛТЫКЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 5 X 1972

Установлено, что реакции гидроперекиси *трет*-бутила (ГПТБ)—триэтиламин (ТЭТА) и ГПТБ—пиперидин (ППД) протекают двумя параллельными механизмами—молекулярным (преимущественно) и радикальным (в малой степени). Изучены кинетические закономерности полимеризации акриламида, инициированной этими системами в водных растворах. Предложена предположительная схема для актов инициирования, роста и обрыва цепей, объясняющая экспериментальные данные.

Табл. 11, библиограф. ссылок 5.

В работах [1—4] было показано, что реакция ГПТБ с аминами в водных растворах протекает преимущественно молекулярным механизмом. Однако в работе [5] было установлено, что акриламид в водных растворах в присутствии системы ГПТБ—триэтилоламин (ТЭА) полимеризуется, причем радикальный характер полимеризации был строго доказан.

В настоящей работе показано, что радикальная доля по распаду ГПТБ составляет примерно 3% общего числа прореагировавших молекул. Для дальнейшего утверждения двойственного характера механизма реакций ГПТБ—амины нами изучалась полимеризация акриламида, инициированная системами ГПТБ—ТЭТА и ГПТБ—ППД.

Если скорость полимеризации акриламида, инициированной ГПТБ (0,1 моль), при 65° увеличивается примерно в 4 раза с прибавлением эквимольного количества ТЭА [5], то с прибавлением ТЭТА и ППД она увеличивается соответственно в 7 и в 12 раз. Полимеризация ингибируется как кислородом, так и иминоксильным свободным радикалом, что указывает на свободно-радикальный характер данного процесса.

Кинетика и механизм инициирования полимеризации изучались методом ингибирования с использованием в качестве ингибитора 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксида, как и в работе [5].

Обработка экспериментальных данных показала, что скорость полимеризации акриламида в водных растворах, инициированной системами ГПТБ—ТЭТА и ГПТБ—ППД, практически не зависит от концентрации мономера, прямо пропорциональна концентрации ГПТБ и находится

в сложной функциональной зависимости от концентраций аминов до некоторой «концентрации насыщения», выше которой скорость инициирования становится независимой от начальных концентраций аминов. Как и в случае ТЭА [5], экспериментальные данные удовлетворяют эмпирическому уравнению скорости инициирования:

$$W_{\text{ин}} = k_0 [\text{ГПТБ}]_0 + \frac{k [\text{ГПТБ}]_0 [\text{А}]_0}{k_1 + k_2 [\text{А}]_0}, \quad (1)$$

где А — амин

Полученные нами данные указывают на то, что общие кинетические законы для инициирования и полимеризации акриламида системами ГПТБ—ТЭА и ГПТБ—ППД одинаковы и отличаются друг от друга лишь абсолютными величинами кинетических параметров (табл.).

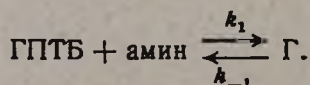
Таблица

Параметры	А м и н ы		
	ТЭА	ТЭА	ППД
$W_{\text{ин}} \cdot 10^6$	3,0	4,40	7,00
$W_{\text{пол. (условн.)}}$	1,0	1,76	2,42
Доля радикальной части, %	3,0	4,70	6,30
$E_{\text{пол. ккал/моль}}$	11,0	10,80	10,10
$E_{\text{пп. ккал/моль}}$	10,8	10,30	9,50

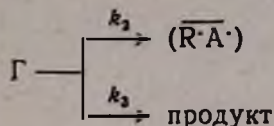
На основании экспериментальных данных и с целью объяснения механизма инициирования полимеризации акриламида системой ГПТБ—амины нами предлагается следующая схема для актов инициирования, роста и обрыва цепей.

1. Инициирование цепей ГПТБ $\xrightarrow{k_0} (\bar{R} \cdot \bar{R} \cdot)$. Это спонтанный распад гидроперекиси с образованием радикальной пары в клетке. Радикалы могут либо с константой скорости k_x выходить из клетки: $(\bar{R} \cdot \bar{R} \cdot) \xrightarrow{k_x} 2R \cdot$, либо с константой скорости k_r образовать продукт в результате их гибели в клетке: $(\bar{R} \cdot \bar{R} \cdot) \xrightarrow{k_r} \text{продукт}$.

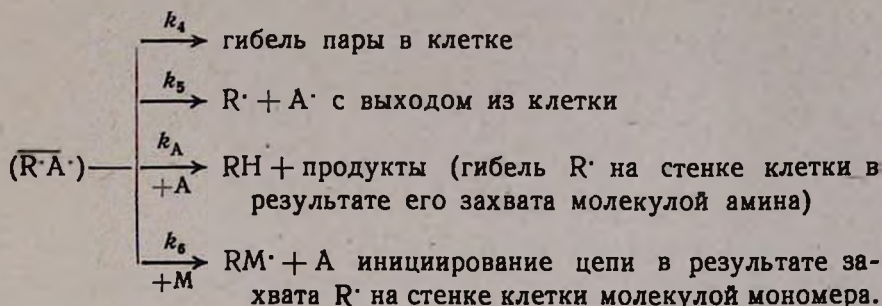
Параллельно со спонтанным распадом гидроперекиси происходит ее распад вследствие непосредственной реакции с амином. Первичным актом этой реакции является образование комплекса между компонентами:



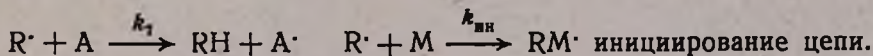
Комплекс Г, в свою очередь, может распадаться двумя путями:



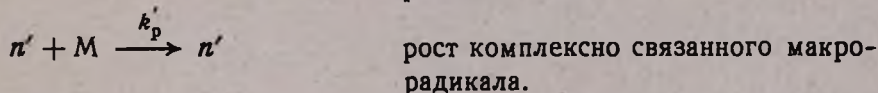
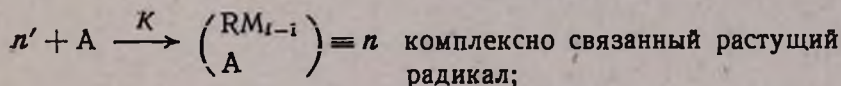
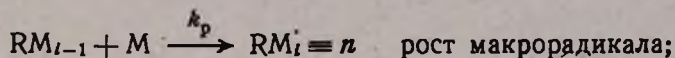
с образованием в клетке радикальной пары и продуктов молекулярного распада комплекса. Дальнейшую судьбу радикальной пары можно представить следующим образом:



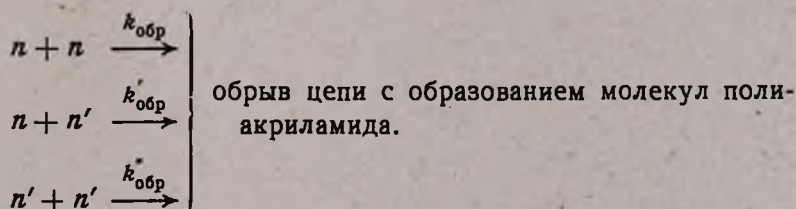
Гибель первичных активных радикалов $R \cdot$ может происходить также в следующих актах:



2. Рост цепи может происходить в следующих актах:



3. Обрыв цепи с образованием макромолекул можно представить следующим образом:



Согласно выдвинутой выше схеме, для скорости иницирования полимеризации акриламида получается окончательное выражение следующего вида:

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} \left[2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_3}{\sum k_i} \frac{[A]}{k_4 + k_5 + k_6 [M] + k_A [A]} \right] \cdot \frac{[\text{ГПТБ}] [M]}{k_7 [A] + k_{\text{ин}} [M]}, \quad (2)$$

где $\sum k_i = k_{-1} + k_2 + k_3$; $F = \frac{k_x}{k_A + k_r}$ — вероятность выхода радикалов из клетки или эффективность инициирования в отсутствии амина. Рассмотрим уравнение (2) с точки зрения полученных нами экспериментальных данных.

1. Так как амин не является ингибитором, то скорость захвата им первичных активных радикалов должна быть меньше, чем скорость инициирования (которая не зависит от концентрации мономера); следовательно:

$$k_7 [A] < k_{\text{ин}} [M] \quad \text{или} \quad \frac{k_7}{k_{\text{ин}}} < \frac{[M]}{[A]}.$$

2. Когда концентрация амина равна нулю, уравнение (2) принимает вид: $W_{\text{ин}} = 2k_0 F [\text{ГПТБ}]$, что подтверждается экспериментом.

3. При малых концентрациях амина $k_A [A] \ll k_4 + k_5 + k_6 [M]$.

В этом случае уравнение (2) можно представить в виде

$$W_{\text{ин}} = \left[2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_3}{\sum k_i} \frac{[A]}{k_4 + k_5 + k_6 [M]} \right] \frac{k_{\text{ин}} [M] [\text{ГПТБ}]}{k_7 [A] + k_{\text{ин}} [M]}.$$

В данном случае $W_{\text{ин}}$ зависит от концентрации амина и увеличивается с ее увеличением.

4. Когда концентрация амина большая, можно полагать, что $k_A [A] \gg k_4 + k_5 + k_6 [M]$ и уравнение (2) принимает вид:

$$W_{\text{ин}} = \left[2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_3}{k_A \sum k_i} \right] \cdot \frac{k_{\text{ин}} [M] [\text{ГПТБ}]}{k_7 [A] + k_{\text{ин}} [M]}.$$

Как видно из уравнения, дальнейшее увеличение концентрации амина не увеличит $W_{\text{ин}}$, т. к. $k_7 [A] < k_{\text{ин}} [M]$, учитывая, что $W_{\text{ин}}$ практически не зависит от $[M]_0$.

5. Из уравнения (2) видно, что если $[\text{ГПТБ}]$ равна нулю, то и $W_{\text{ин}} = 0$, и что $W_{\text{ин}}$ возрастает пропорционально $[\text{ГПТБ}]$. Это находится в полном соответствии с экспериментальными данными.

Рост цепи. Исходя из предложенной кинетической схемы, скорость полимеризации можно представить следующим уравнением:

$$W_{\text{пол}} = -\frac{d[M]}{dt} = [k_6 [(\bar{R} \cdot \bar{A} \cdot)] [M] + k_{\text{ин}} [R \cdot] [M] + k_p n [M] + k_p' n [M].$$

Ввиду того, что средняя степень полимеризации намного больше единицы, получается:

$$W_{пол} = k_p n [M] + k'_p n' [M], \quad \text{где } n' = K[A] n;$$

$$W_{пол} = k_p n [M] + k'_p K[A] [M] n = \left[1 + \frac{k'_p}{k_p} K[A] \right] k_p n [M].$$

Обозначим $k'_p/k_p = c$, тогда

$$W_{пол} = [1 + cK[A]] k_p n [M]. \quad (3)$$

Обрыв цепи.

$$\begin{aligned} W_{обр} &= k_{обр} n^2 + k'_{обр} n n' + k''_{обр} (n')^2 = \\ &= k_{обр} n^2 + k'_{обр} K[A] n^2 + k''_{обр} K^2[A]^2 n^2 = \\ &= \left[1 + \frac{k'_{обр}}{k_{обр}} K[A] + \frac{k''_{обр}}{k_{обр}} K^2[A]^2 \right] k_{обр} n^2. \end{aligned}$$

Обозначим $k'_{обр}/k_{обр}$ через $2a$ и $k''_{обр}/k_{обр}$ через a^2 , где a — некая константа для данного мономера и среды, зависящая от температуры. Тогда уравнение скорости обрыва будет иметь вид:

$$W_{обр} = [1 + aK[A]]^2 k_{обр} n^2.$$

Скорость полимеризации. Условием стационарности является $W_{ин} = W_{обр}$; следовательно,

$$\begin{aligned} \left[2k_0 F + \frac{\frac{k_1 k_2 k_3}{\sum k_i} [A]}{k_4 + k_5 + k_6 [M] + k_A [A]} \right] \frac{k_{ин} [M] [\Gamma П Т В]}{k_7 [A] + k_{ин} [M]} = \\ = [1 + aK[A]]^2 k_{обр} n^2, \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} n = \frac{1}{1 + aK[A]} \left[2k_0 F + \frac{\frac{k_1 k_2 k_3}{\sum k_i} [A]}{k_4 + k_5 + k_6 [M] + k_A [A]} \right]^{1/2} \times \\ \times \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_{обр}}} \cdot \frac{[M]^{1/2} [\Gamma П Т В]^{1/2}}{[k_7 [A] + k_{ин} [M]]^{1/2}}. \quad (4) \end{aligned}$$

Подставив значение n из уравнения (4) в (3), получим общее уравнение скорости полимеризации:

$$\begin{aligned} W_{пол} = \left[\frac{1 + cK[A]}{1 + aK[A]} \right] \frac{k_p}{\sqrt{k_{обр}}} \left[2k_0 F + \frac{\frac{k_1 k_2 k_3}{\sum k_i} [A]}{k_4 + k_5 + k_6 [M] + k_A [A]} \right]^{1/2} \times \\ \times \frac{k_{ин}^{1/2} [\Gamma П Т В]^{1/2}}{k_7 [A] + k_{ин} [M]^{1/2}} [M]^{3/2} \quad (5) \end{aligned}$$

$$W_{\text{пол}} = k_p \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{обр}}}} [A]^m [A]^l [\text{ГПТБ}]^{1/2} [M]^p = k_{\text{эфф}} [A]^{m+l} [\text{ГПТБ}]^{1/2} [M]^p.$$

Из уравнения (5) видно, что пределы изменения m , l и p соответственно могут быть $0 < m < 1$; $0 < l < 0,5$; $1 < p < 1,5$.

Следовательно, согласно предложенной нами кинетической схеме, выражение для скорости полимеризации имеет вид

$$W_{\text{пол}} = k_{\text{эфф}} [A]^{0 < m < 1} [\text{ГПТБ}]^{1/2} [M]^{1 < p < 1,5},$$

что хорошо согласуется с полученными нами данными:

$$W_{\text{пол}} (\text{опытн.}) = k_{\text{эфф}} [A]^{0,6-0,8} [\text{ГПТБ}]^{0,5} [M]^{1,25-1,4}.$$

Таким образом, в водных растворах реакции ГПТБ—амины протекают преимущественно молекулярным механизмом. Однако эта система инициирует полимеризацию акриламида строго по радикальному механизму. Радикальная доля реакции, рассчитанная по распаду гидроперекиси, не превышает 6,3%, но и этого достаточно для инициирования полимеризации акриламида.

Установлено также, что амины могут играть своеобразную роль, влияя не только на скорость элементарного акта генерации первичных свободных радикалов, но также и на скорость роста и обрыва цепей.

Из полученных результатов следует, что окислительно-восстановительные реакции между перекисями и аминами в принципе могут протекать одновременно двумя механизмами—молекулярным и радикальным.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԻ ՀԻԴՐՈԳԵՐՕՔՍԻԴ—ՏՐԻԷԹԻԼԱՄԻՆ ԵՎ
ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԻ ՀԻԴՐՈԳԵՐՕՔՍԻԴ—ՊԻՊԵՐԻԴԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՎ
ՀԱՐՈՒՅՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Բ. Ա. ՕԴԱԲԱՇՅԱՆ և

Հ. Հ. ԶԱԼԲԻԿՅԱՆ

Մեր նախորդ աշխատանքներում ցույց է տրված, որ երրորդային բուտիլի հիդրոգերոքսիդը (ԵՐՀ) ջրային միջավայրում տրիէթիլամինի (ՏԷԹԱ) և պիպերիդինի (ՊՊԻ) հետ ռեակցիայի մեջ է մտնում գլխավորապես մոլեկուլային մեխանիզմով:

Ներկա հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ շնայած վերը հիշատակված հանգամանքին, ակրիլամիդը ԵՐՀ—ՏԷԹԱ և ԵՐՀ—ՊՊԻ համակարգերի ներկայությամբ պոլիմերվում է ռադիկալային մեխանիզմով: Պոլիմերման կինետիկայի և մեխանիզմի ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ վերոհիշյալ համակարգերում ռադիկալային մեխանիզմով տրոհվում է ռեակցիայի մեջ մտած ԵՐՀ-ի 3—6%-ը:

Պոլիմերման պրոցեսի հարուցման, շղթաների զարգացման և հատման ակտերի համար բերված է ենթադրական սխեմա, որը հնարավորություն է

տալիս բացատրելու փորձնական տվյալները: Այսպիսով ապացուցվում է, որ Վերոհիշյալ ամինների և t-BHP -ի միջև ընթացող ռեակցիաներն սկզբունքորեն կարող են ընթանալ երկու զուգահեռ մեխանիզմներով—մոլեկուլային և աս-դիկալային:

KINETICS AND MECHANISM OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION, INITIATED BY *tert*-BUTYL HYDROPEROXIDE—TRIETHYLAMINE AND *tert*-BUTYL HYDROPEROXIDE—PIPERIDINE SYSTEMS

N. M. BEYLERIAN, B. A. ODABASHIAN and **H. H. CHALTIKIAN**

The possibility of initiation of acrylamide radical polymerization by *tert*-Butyl hydroperoxide with triethylamine or piperidine has been studied and the rate equations determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Շալտիկյան, Բ. Ա. Օդաբաշյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Մ. զ. զ. ԵԴՄ, № 2, 48 (1969).
2. Բ. Ա. Օդաբաշյան, Օ. Ա. Շալտիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Մ. զ. զ. ԵԴՄ, № 2, 116 (1970).
3. Բ. Ա. Օդաբաշյան, Օ. Ա. Շալտիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Զ. Ա. Շոբանյան, Ինֆորմ. լիստ. Արմ. ՈՒԻՆԽԻ, զ. զ. № 251 (1970).
4. Օ. Ա. Շալտիկյան, Բ. Ա. Օդաբաշյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Ինֆորմ. լիստ. Արմ. ՈՒԻՆԽԻ, զ. զ. № 289 (1970).
5. Ն. Մ. Բեյլերյան, Բ. Ա. Օդաբաշյան, Օ. Ա. Շալտիկյան, Մ. զ. զ. ԵԴՄ, № 2, 138 (1972).