

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ
 РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ
 ПЕРСУЛЬФАТ-ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИН

Р. М. АКОПЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. З. БОЯДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1974

Установлено, что диэтилэтаноллами (ДЭЭА) увеличивает скорость инициирования полимеризации акриламида в воде в присутствии персульфата калия. ДЭЭА влияет также на отношение $k_p/k_{00}^{1/2}$ и участвует в передаче цепи.

Рис. 3, табл. 1, библиографический список 7

В [1] нами было изучено влияние триэтанолламина на кинетику полимеризации акриламида в воде, инициированной персульфатом калия. В данном сообщении будут изложены данные, полученные по полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат—ДЭЭА. Интерес к изучению влияния аминспиртов вызван тем, что в их присутствии кинетика полимеризации ряда виниловых мономеров, в частности акриламида, не описывается классическим уравнением [1—4].

Полученные результаты и их обсуждение

Методика очистки реагентов, проведения dilatометрических измерений и определения средней степени полимеризации (\bar{P}_n) подробно описана в [1].

На рис. 1 показана зависимость периода индукции от концентрации ингибитора (2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил) при различных температурах. При изучении влияния начальных концентраций персульфата при $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ и $12 \cdot 10^{-3}$ м/л и $[ДЭЭА]_0$ в интервале $0 \rightarrow 0,12$ м/л установлено, что

$$W_{ин} = k_{ин} [P]_0 [ДЭЭА]_0, \quad (1)$$

где

$$k_{ин} = (6,3 \pm 0,8) \cdot 10^9 \exp\{(-14900 \pm 900)/RT\} \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}. \quad (2)$$

Изучение влияния начальной концентрации персульфата показало, что скорость полимеризации (W_n) зависит от $[P]_0^{1/2}$. Однако зависимость W_n от $[A]_0$ сложная (рис. 2). До $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ м/л,

$W_p \sim [A]_0^{1/2}$, а при $[A]_0 \geq 6 \cdot 10^{-2}$ с увеличением $[A]_0$ W_p уменьшается. Надо отметить, что при этих концентрациях ДЭЭА бимолекулярность акта иницирования не нарушается.

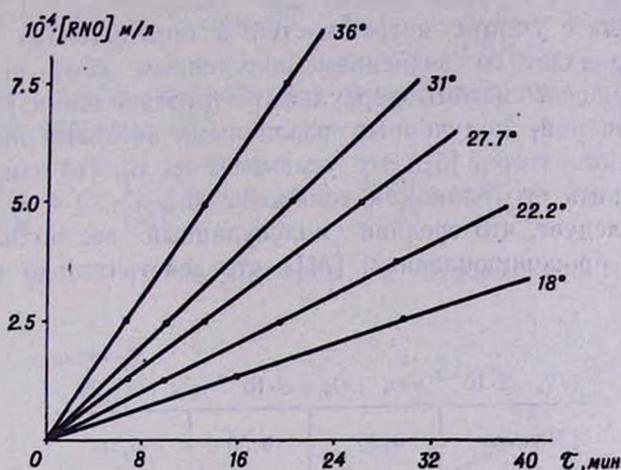


Рис. 1. Зависимость периода индукции полимеризации акриламида в воде от концентрации 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксида (RNO) при 25° и $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ м/л, $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ м/л, $[M]_0 = 0,25$ м/л.

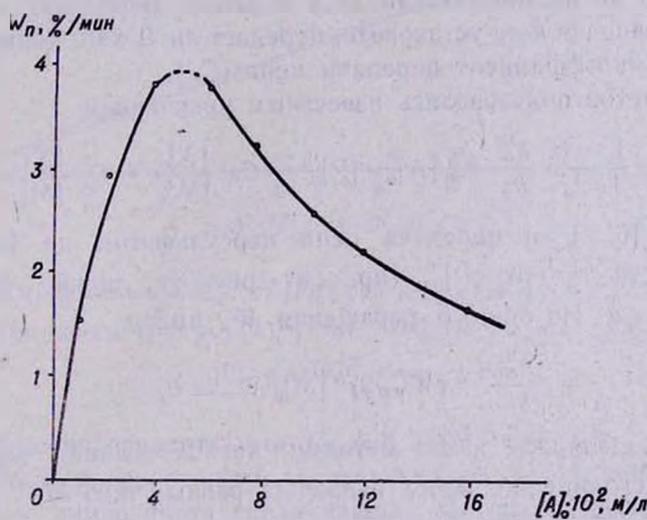


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации акриламида от начальной концентрации ДЭЭА при 25°, $[M]_0 = 0,25$ м/л, $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ м/л.

Порядок полимеризации по мономеру до $[M]_0 \approx 1$ м/л первый. Таким образом, при концентрациях $[A]_0 \leq 4 \cdot 10^{-2}$ м/л скорость полимеризации подчиняется следующему уравнению:

$$W_{\pi} = k_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} \cdot [A]_0^{1/2} \cdot [M]. \quad (3)$$

Из зависимости W_{π} от температуры для эффективной энергии активации получается $E_{\text{эф}} = 6,9 \pm 0,8$ ккал/моль.

При $[A]_0 \leq 4 \cdot 10^{-2}$ м/л имеем: $E_p - 1/2 E_{\text{об}} = E_{\text{эф}} - 1/2 E_{\text{ин}} = -0,6$ (≈ 0 ккал/моль с учетом погрешностей в определениях $E_{\text{эф}}$ и $E_{\text{ин}}$), что почти совпадает со значением, полученным нами при применении иницирующей системы персульфат—триэтанолламин [1], но отличается от значений, полученных различными авторами при применении других инициаторов [5]. Это указывает на то, что влияние ДЭЭА нельзя объяснить его влиянием только на $W_{\text{ин}}$.

Из (3) следует, что средний молекулярный вес полиакриламида должен быть пропорциональным $[M]_0$, что действительно имеет место (табл.).

Таблица

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ м/л, $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ м/л и $t = 25^\circ$			
$[M]_0$, мл	0,25	0,50	0,75
$\bar{M}_{\pi} \cdot 10^{-5}$	0,13	0,24	0,40

Нами изучалось также влияние системы персульфат—ДЭЭА на среднюю степень полимеризации (\bar{P}_n) с целью определить независимым путем значения $k_{\text{ин}}$, установить, передает ли ДЭЭА цепь, если да, то рассчитать коэффициент передачи цепи (C_A).

Для расчетов пользовались известным уравнением

$$\bar{P}_n^{-1} = \frac{1 + \lambda}{[M]_0} \cdot \frac{k_{\text{об}}^{1/2}}{k_p} k_{\text{ин}}^{1/2} [A]_0^{1/2} \cdot [P]_0^{1/2} + C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} + C_X \frac{[X]_0}{[M]_0}. \quad (4)$$

В (4) $\lambda = 0,8$ [6, 7], а передача цепи персульфатом не учтена [4]. Из зависимости \bar{P}_n^{-1} от $[P]_0^{1/2}$ (кр. „а“ рис. 3) можно рассчитать $(k_{\text{об}} \cdot k_{\text{ин}})^{1/2} / k_p \equiv a$. Из общего выражения W_{π} имеем

$$\frac{k_{\text{об}}^{1/2}}{k_p} = (W_{\pi} / 2)^{1/2} [M]_0 / W_{\pi} \equiv b, \quad (5)$$

где $W_{\text{ин}}$ определялась нами методом ингибирования. Видно, что $k_{\text{ин}} = a^2 : b^2$. Отношение $k_p / k_{\text{об}}^{1/2}$ оказалось равным $8,96 \text{ M}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$ и $k_{\text{ин}}^{25^\circ} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. При 25° из (2) получается $k_{\text{ин}} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Совпадение можно считать удовлетворительным.

Уравнение (4) даст возможность определить C_A откладыванием отношения $[A]_0 / [M]_0$ против $(\bar{P}_n^{-1} - Y [A]_0^{1/2})$, где

* C_A определялась при $[A]_0 < 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, когда уравнение (3) применимо. По всей вероятности, при $[A]_0 > 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ имеет место деградация цепи при передаче.

$$Y \equiv \frac{1 + \lambda}{[M]_0} \cdot \frac{k_{об}'}{k_p} k_{ин} [P]^{1/2}$$

Из кривой „б“ рис. 3 следует, что

$$C_A = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ при } 25^\circ, \text{ а } C_X = \frac{[X]_0}{[M]_0} = 3 \cdot 10^{-4}.$$

По-видимому, последняя величина относится к передаче цепи через воду. Таким образом,

$$C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} + C_X \frac{[X]_0}{[M]_0} = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{4 \cdot 10^{-2}}{0,25} + 3 \cdot 10^{-4} = 2,7 \cdot 10^{-3}.$$

Прямая „а“ рис. 3 отсекает от оси \bar{P}_n^{-1} отрезок, равный $2,7 \cdot 10^{-3}$.

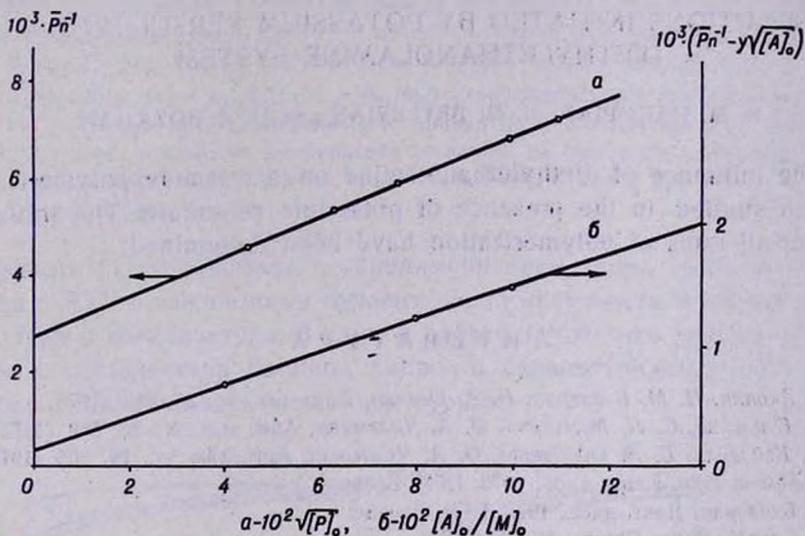


Рис. 3. а — зависимость \bar{P}_n^{-1} от $[P]_0^{1/2}$ при $[M]_0 = 0,25 \text{ м/л}$ и $[A]_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ м/л}$.

б — зависимость $(\bar{P}_n^{-1} - y \sqrt{[A]_0})$ от $[A]_0 / [M]_0$ при $[M]_0 = 0,25 \text{ м/л}$, $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м/л}$ и $t = 25^\circ$.

Интересно отметить, что $C_A = 3,3 \cdot 10^{-2}$ при 25° для триэтанол-амина. По всей вероятности, с увеличением числа спиртовых групп в молекуле аминспирта увеличивается константа элементарного акта



где R_n^\cdot — растущая цепь. Кроме этого, W_p акриламида в воде больше в присутствии системы персульфат—триэтаноламин, чем в присутствии системы персульфат—ДЭЭА.

ՋՐԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԴԻԷԹԻԼԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և Ա. Չ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ջրային լուծույթում դիէթիլէթանոլամինն ազդում է կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերացման կինետիկայի վրա: Ինհիբիտորային եղանակով որոշված է հարուցման ակտի արագության հաստատունը, որի արժեքը որոշված է նաև պոլիմերացման միջին աստիճանի և պերսուլֆատի կոնցենտրացիայի միջև գոյություն ունեցող կախումից: Պարզված է, որ դիէթիլէթանոլամինը ազդում է նաև $k_1/k_t^{1/2}$ հարաբերության վրա և շղթա է փոխանցում:

KINETICS OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION IN AQUEOUS
SOLUTIONS INITIATED BY POTASSIUM PERSULFATE—
DIETHYLETHANOLAMINE SYSTEM

R. M. HAKOPIAN, N. M. BEYLERIAN and H. Z. BOYAJIAN

The influence of diethylethanolamine on acrylamide polymerization has been studied in the presence of potassium persulfate. The initiation and over-all rates of polymerization have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. M. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. А. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
3. Н. М. Бейлерян, Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 26, 805 (1973).
4. P. П. Меликсетян, Канд. дисс., 1972, ЕГУ, Ереван.
5. Н. М. Бейлерян, Докт. дисс., 1973, ЕГУ, Ереван.
6. E. A. Cavell, Makr. Chem., 54, 70 (1962).
7. C. Mukheradhy, R. Ch. Mitra, S. R. Palit, Makr. Chem., 141, 55 (1971).