ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 2, 1977

УДК 541.127+547.821

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ—ХЕЛАТ АМИНОАЦЕТАТА СЕРЕБРА

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1976

Изучена кинетика полимеризации акриламида в воде, инициированной системой персульфат калия—хелат аминоацетата серебра. Определена скорость инициирования методом ингибирования и из зависимости обратной величины средней степени полимеризации от $[P]_0^{1/2}$. Установлено, что глицин участвует в акте передачи цепи. Рассчитаны коэффициент передачи цепи через молекулу глицина и его температурная зависимость.

Рис. 4, табл. 7, библ. ссылок 11.

В литературе имеется мало работ по изучению кинетики полимеризации акриламида в присутствии окислительно-восстановительных систем, хотя последние представляют практический интерес.

Фото- и радиационная полимеризации акриламида (АА) в воде изучены Дейнтоном и сотр. [1, 2], по данным которых, отношение $\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}}$ не зависит от способа инициирования и pH среды.

Громовым показано, что скорость полимеризации АА зависит от природы растворителя. Кинетика полимеризации АА в воде сложна, т. к. зависимость суммарной скорости от концентраций инициатора и мономера во многом зависит от природы инициатора. Скорость полимеризации (W_n) АА в воде можно выразить обобщенным уравнением

$$W_n = K[J]^{\alpha}[M]^{\beta} \qquad (1)$$

где $0{,}35 < \alpha \leqslant 0{,}5$ и $1 \leqslant \beta \leqslant 2$ [1, 2, 3—8].

В настоящей работе изложены кинетические данные, полученные при полимеризации АА в воде, инициированной системой $K_2S_2O_8$—NH_2CH_2COOAg. Согласно нашим данным [9], эта система является источником свободных радикалов при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

W_n определялась дилатометрически. Дилатометр заполнялся под 01 ~) [illegible] ^{4} *тор*). Температура поддерживалась постоянной с

точностью ±0,05°. Скорость инициирования определялась методом ингибирования. В качестве ингибитора брался 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (NRO·). $W_п$ определялась с учетом того, что объем сокращается на $7{,}85 \cdot 10^{-4}$ *мл* при 100% конверсии $5{,}2 \cdot 10^{-5}$ молей АА [7]. Среднечисловой молекулярный вес рассчитывался по формуле

$$[\eta]_{30^\circ\,(H_2O)} = 6{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{M}_п^{0{,}66}.$$

$[\eta]$ определялась в присутствии электролита (NaCl).

Данные по изучению влияния начальных концентраций АА, [M], персульфата калия [P], глицина [A] и Ag^+ на $W_п$ при 25° приведены в табл. 1—4.

Таблица 1

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*

$[M]_0$, *моль/л*	0,25	0,375	0,5	0,75
$10^2 \cdot W_п$, *моль/л·мин*	0,5	0,7	1,0	1,33

Таблица 2

$[A]_0 = [KOH]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0{,}25$, $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*

$10^3 \cdot [P]_0$, *моль/л*	0,6	1	2	3
$10^2 \cdot W_п$	0,2	0,37	0,55	0,65

Таблица 3

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0{,}25$, $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*

$10^3 \cdot [A]_0 = [KOH]_0$, *моль/л*	2	3	4	5
$10^2 \cdot W_п$	0,25	0,34	0,42	0,55

Таблица 4

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0{,}25$ *моль/л*

$10^5 \cdot [Ag^+]$, *г-ион/л*	0,5	1	1,5	2
$10^2 \cdot W_п$	0,2	0,3	0,4	0,5

На основании данных табл. 1—4 получаем

$$W_п = K_{эфф}\,[P]_0^{1/2} \cdot [комплекс]_0^{1/2} \cdot [M]_0, \qquad (2)$$

что совпадает с классическим уравнением скорости радикальной полимеризации в стационарной области.

Таким образом,

$$K_{эфф} = K_p (K_{ин} : K_{обр})^{1/2} \quad (3)$$

Температурная зависимость скорости полимеризации акриламида определялась на основании рис. 1.

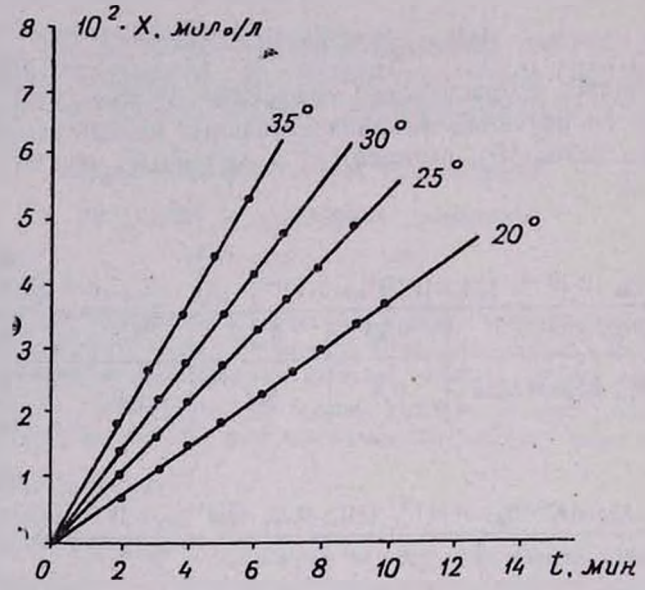

Рис. 1. Влияние температуры на кинетику полимеризации акриламида при $[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=5\cdot10^{-3}$, $[Ag^+]_0=2\cdot10^{-5}$, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*.

Из (2) следует, что при неглубоких превращениях

$$K_{эфф} = \frac{W_п}{[P]_0^{1/2}\cdot[комплекс]_0^{1/2}\cdot[M]_0} = 3\cdot10^9 \exp(-11900/RT)\ M^{-1}\ мин^{-1} \quad (4)$$

Из (2) следует также, что

$$W_{ин} = K_{ин}[P]_0\cdot[комплекс]_0 \quad (5)$$

Для проверки этого предположения и расчета $K_{ин}$, а следовательно, и $\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}}$ по (3) нами определялась $W_{ин}$ методом ингибирования.

Из табл. 5 следует, что

$$\tau = a[RNO\cdot], \quad (6)$$

где τ—продолжительность индукционного периода.

Таблица 5

$[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=5\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$, $[Ag^+]_0=2\cdot10^{-5}$ *моль/л*

$10^5\cdot[RNO\cdot]_0$, *моль/л*	4	6	8	10
τ, *мин*	50	80	102	128

$$W_{ин} = \frac{[RNO\cdot]}{\tau} = 8\cdot10^{-7}\ M\ мин^{-1}\ при\ 25°$$

Из рис. 2 и 3 следует, что

$$W_{ин} = K_{ин}\cdot[комплекс]_0\cdot[P]_0 \qquad (7)$$

откуда

$$K_{ин} = \frac{W_{ин}}{[P]_0\cdot[комплекс]_0} = 7{,}8\cdot10^{-2}\ M^{-1}\ мин^{-1} \qquad (8)$$

при 25°.

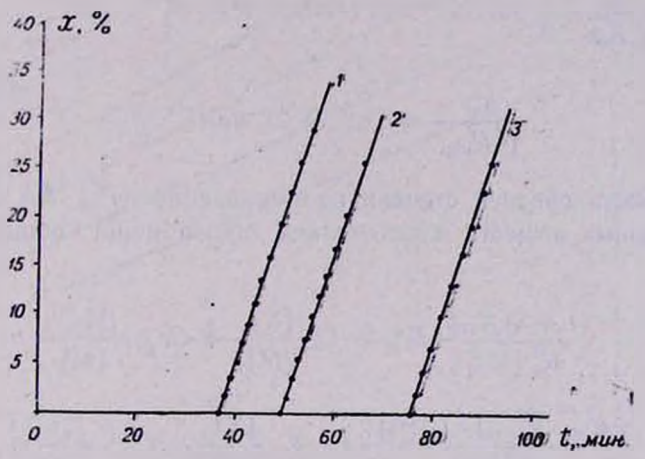

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации акриламида при 25° в присутствии постоянного количества ингибитора и при различных начальных концентрациях персульфата калия: 1 — $[P]_0=3\cdot10^{-3}$, 2 — $[P]_0=2\cdot10^{-3}$, 3 — $[P]_0=1\cdot10^{-3}$ *моль/л*. $[A]_0=[KOH]=5\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$, $[Ag^+]_0=2\cdot10^{-5}$, $[RNO\cdot]=4\cdot10^{-5}$ *моль/л*.

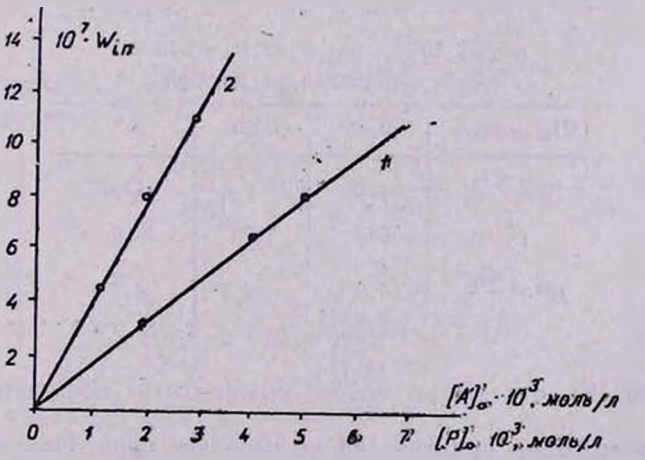

Рис. 3. Зависимость скорости инициирования от начальных концентраций реагентов: 1 — хелата аминоацетата серебра, 2 — персульфата калия.

Температурная зависимость скорости инициирования полимеризации акриламида выражается уравнением

$$K_{ин} = 9 \cdot 10^9 \exp(-16000/RT)\ M^{-1}\ мин^{-1}$$

Определением эффективных величин энергий активаций полимеризации и акта инициирования нами была вычислена разность $(E_p - 1/2E_{обр})$, равная 3,9 *ккал/моль*. Определено также значение отношения $\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}}$ при разных температурах.

$$\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}} = 2{,}34 \cdot 10^4 \exp(-3900/RT)\ M^{-1/2}\ мин^{-1/2},$$

при 25°

$$\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}} = 31{,}2\ M^{-1/2}\ мин^{-1/2}.$$

Зависимость средней степени полимеризации ($\overline{P}_n$) АА от концентраций исходных веществ определялась при помощи общеизвестного уравнения

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{(1+\lambda)K_{обр}}{K_p^2[M]_0^2} W_n + C_X \frac{[X]_0}{[M]_0} + C_{H_2O}\frac{[H_2O]}{[M]_0} =$$

$$= \frac{2K_{обр} \cdot K_{эфф}[A]_0^{1/2}[P]_0^{1/2}}{K_p^2[M]_0} + C_X \frac{[X]_0}{[M]_0} + C_{H_2O}\frac{[H_2O]}{[M]_0} \qquad (9)$$

В (9) $\lambda \simeq 1$ [10].

Нетрудно заметить, что $\overline{M}_n$ линейно растет с увеличением $[M]_0$ (табл. 6); этот факт находится в полном согласии с вышеприведенными кинетическими данными.

Таблица 6

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [KOH] = 5 \cdot 10^{-5}$, $[Ag^+]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, $t = 25°$

$[M]_0$, *моль/л*	0,25	0,50	0,75
$10^{-4} \cdot \overline{M}_n$	4,48	7,3	11,0
$\overline{P}_n$	630	1020	1550
$10^4 \cdot \frac{[M]_0}{\overline{P}_n}$	4,3	4,7	4,7

Согласно (9), отношение $\frac{[M]_0}{\overline{P}_n}$ может быть постоянным в том случае, если мономер практически не передает цепи. Поэтому в дальнейшем в (9) C_M не будет учитываться, что совпадает с данными, полученными в работе [11]. При отсутствии передачи цепи на $S_2O_8^{-2}$

($C_{S_2O_8^{-2}} = 0$) [12] из (9) следует линейная зависимость между $\frac{1}{\overline{P}_n}$ и $[P]_0^{1/2}$, которая хорошо выполняется (рис. 4, кр. а).

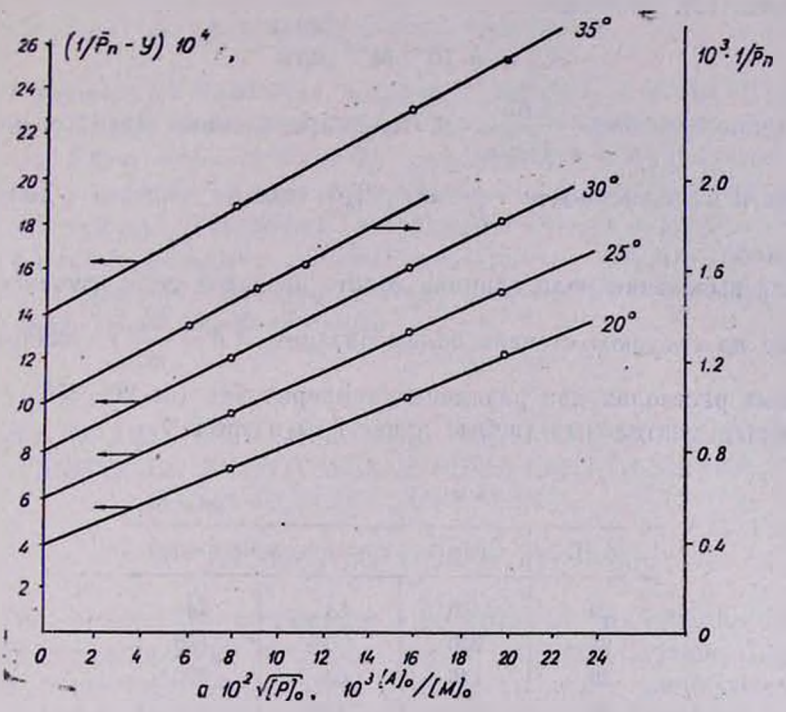

Рис. 4. Зависимость $\left(\frac{1}{\overline{P}_n} - Y\right)$ от $\frac{[A]_0}{[M]_0}$ при разных температурах и $[M]_0 = 0{,}25$, $[P]_0 = 2\cdot10^{-5}$, $[Ag^+]_0 = 2\cdot10^{-5}$ *моль/л*. а—зависимость $\frac{1}{\overline{P}_n}$ от $[P]_0^{1/2}$ при $[M]_0 = 0{,}25$, $[A]_0 = [KOH]_0 = 5\cdot10^{-3}$, $[Ag^+]_0 = 2\cdot10^{-5}$ *моль/л*, $t = 25°C$.

Из литературы [11] известно, что $C^{25°}_{H_2O} = 2\cdot10^{-5}$.
Таким образом,

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{2K_{обр}}{K_p^2} K_{эфф} \frac{[A]_0^{1/2}}{[M]_0} [P]_0^{1/2} + C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} + C_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[M]_0} \qquad (10)$$

Согласно рис. 4,

$$C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} + C_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[M]_0} = 1\cdot10^{-3},$$

откуда $C_A = 0{,}049$ при 25° и

$$\frac{2K_{обр}}{K_p^2} K_{эфф} \frac{[A]_0^{1/2}}{[M]_0} = \operatorname{tg}\alpha = 5\cdot10^{-3}$$

Отсюда,

$$\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}} = 28{,}8\ M^{-1/2}\ мин^{-1/2} \text{ при } 25^\circ.$$

Пользуясь (3), получаем

$$K_{ин} = 5\cdot 10^{-2}\ M^{-1}\ мин^{-1}.$$

Совпадение значений $\frac{K_p}{\sqrt{K_{обр}}}$ и $K_{ин}$, определенных методом ингибирования и из зависимости $\frac{1}{\bar{P}_n} = f[P]_0^{1/2}$), можно считать удовлетворительным.

Для выяснения роли глицина в акте передачи цепи изучалось его влияние на среднюю степень полимеризации $\left(\bar{P} = \frac{\overline{M}_n}{m_1}\right)$ акриламида в водных растворах при различных температурах (от 20—35°).

Экспериментальные данные приведены в табл. 7.

Таблица 7

t, °C	Средняя степень полимеризации		
20	1470	833	746
25	900	700	630
30	746	630	500
35	500	420	357
	2	4	5
	$10^3\cdot[A]_0=[KOH]_0$, *моль/л*		

Как видим, с увеличением начальных концентраций глицина средняя степень полимеризации уменьшается.

Для расчета коэффициента передачи цепи было использовано уравнение

$$\frac{1}{\bar{P}_n} - Y = a + C_A\frac{[A]_0}{[M]_0}, \qquad (11)$$

где

$$Y = \frac{2K_{обр}}{K_p^2}\cdot\frac{W_n}{[M]_0^2}.$$

Зависимость коэффициента передачи цепи через молекулу глицина от температуры выражается уравнением

$$C_A = 2\cdot 10^2\ \exp(-5000/RT).$$

ԿԱԼԻՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ—ԱՐԾԱԹԻ ԱՄԻՆԱՑԵՏԱՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ջ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ինհիբիտորային եղանակով որոշված է $K_2S_2O_8+NH_2CH_2COOAg$ համակարգով ջրային լուծույթում ակրիլամիդի պոլիմերման հարուցման արագությունը և նրա կախումը առանձին բաղադրիչների կոնցենտրացիաներից։ Պարզված է պոլիմերման արագության կախումը պերսուլֆատի, Ag^+-ի, գլիցինի, ակրիլամիդի սկզբնական կոնցենտրացիաներից և ջերմաստիճանից։ Ցույց է տրված, որ գլիցինը մասնակցում է շղթայի փոխանցման ակտին, որոշված է գլիցինի մոլեկուլով շղթայի փոխանցման գործակիցը և նրա ջերմաստիճանային կախվածությունը։

INVESTIGATION OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION KINETICS INITIATED BY POTASSIUM PERSULPHATE-SILVER GLYCINATE SYSTEM

J. H. CHSMARITIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of acrylamide polymerization in aqueous solutions initiated by potassium persulphate-silver glycinate system has been studied. It has been shown that glycine molecules participate in the chain transfer. Its coefficient and the temperature dependence of the latter have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. S. Dainton, W. D. Sisley*, Trans, Far. Soc., 59, 1369 (1963).
2. *D. J. Currie, F. S. Dainton, W. S. Watt*, Polymer, 6, 45 (1965).
3. *F. S. Dainton*, Trans. Far. Soc., 53, 476, 489, 499, 666 (1953).
4. *C. Hisa-Chen*, J. Pol. Sci., A-3, 1107, 1155 (1965).
5. *S. Toppet, G. Delzenne*, J. Pol. Sci., A-2, 1069 (1964).
6. *E. Covell, A. Mecks*, Makr. Chem., 78, 145, 178 (1964); J. Pol. Sci., A-1, 4, 54 (1966).
7. *J. Gezy, H. Nasr*, Kolor Ert (Hungary), 12, 138 (1970).
8. *Н. М. Бейлерян, Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян*, Арм. хим. ж., 26, 805 (1973).
9. *Дж. Г. Чшаритян, Н. М. Бейлерян, Э. А. Мкртчян*, Арм. хим. ж., 27, 819 (1974).
10. *C. H. Bamfard, R. W. Dyson, G. C. Eastmond*, Polymer, 10, 385 (1969).
11. *Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. М. Оганян*, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).