


ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+574.361+547.292

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ,
 ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ $S_2O_8^{2-} + R$  $NC_2H_4OR_1$

Р. П. МЕЛИКСЕТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 I 1977



Изучена кинетика полимеризации акриламида в воде в интервале 20—35°, инициированной системами персульфат— R  $NC_2H_4OR_1$, где $R \equiv CH_2$, или O и $R_1 \equiv H$ или CH_3 . Определены константы инициирования, эффективные скорости и коэффициенты передачи цепи.

Рис. 2, табл. 5, библиографических ссылок 13.

В литературе мало данных о применении аминов совместно с персульфатом калия в качестве эффективных инициаторов полимеризации акриламида (АА) в водных растворах [1—3]. В патенте [4] указано о применении системы гидроксиламин—персульфат калия (Р) для инициирования полимеризации АА в воде при 20°. Однако указанные работы не носят количественного характера. Лишь в работах [5, 6], где в качестве инициаторов применялись H_2O_2 , $K_2S_2O_8$ и $(NH_4)_2S_2O_8$ с добавками этилендиамина, содержатся кинетические данные. Однако, по нашему мнению, анализ данных в них проведен неполноценно и выводы авторов относительно механизма инициирования нельзя считать убедительными.

Цель настоящей работы изучить кинетику полимеризации АА в воде, инициированной системами $S_2O_8^{2-} + R$  $NC_2H_4OR_1$, где $R \equiv CH_2$ или O , а $R_1 \equiv H$ или CH_3 .

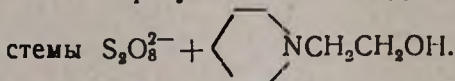
Экспериментальная часть

Акриламид марки «ч.» очищался перекристаллизацией из хлороформа. Неоднократно промывался бензолом, сушился в вакууме в течение 12—15 час. при комнатной температуре, после чего хранился в тем-

ноте над CaCl_2 в отсутствие кислорода. Аминосоединения, хроматографически чистые, были предоставлены Ереванским заводом химических реактивов. Персульфат калия очищался 5-кратной перекристаллизацией из бидистиллята. Скорость полимеризации определялась dilatометрически. Dilатометр заполнялся при давлении 10^{-4} тор. Расчеты проводились с учетом того, что 0,05 моля АА дают сокращение на 0,785 мл при 100% конверсии. Средняя числовая молекулярная масса определялась по формуле

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,66} \quad [7]$$

Для иллюстрации будут изложены только кинетические кривые, полученные в присутствии иницирующей системы







Из рис. 1 следует, что

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

Температурная зависимость скорости полимеризации приведена в табл. 1.

Таблица 1

Аминосоединение	Скорость полимеризации $W_{\text{пол}} \cdot 10^3$ моль/л				
	20°	25°	30°	35°	$E_{\text{пол}}$
 NCH ₂ CH ₂ OH	7,2	9,6	12,6	17,4	10,7
 NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	6,2	8,7	11,8	16,4	11,7
 NCH ₂ CH ₂ OH	9,9	13,5	22,5	33,0	13,7
 NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	8,7	11,4	14,4	18,3	11,6

Иницирующая способность изучаемых систем определялась методом ингибирования, ингибитор—2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил (RNO·). Из рис. 2 следует, что RNO· является эффективным ингибитором для полимеризации АА. Из зависимости $W_{\text{ин}}$ от $[P]_0$, $[A]_0$ и $[M]_0$ установлено, что

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [P]_0 [A]_0 \quad (2)$$

Полученные данные приведены в табл. 2.

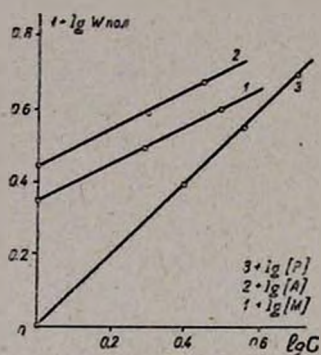






Рис. 1. Зависимость суммарной скорости полимеризации акриламида от исходных концентраций амина (1), персульфата (2) и мономера (3).

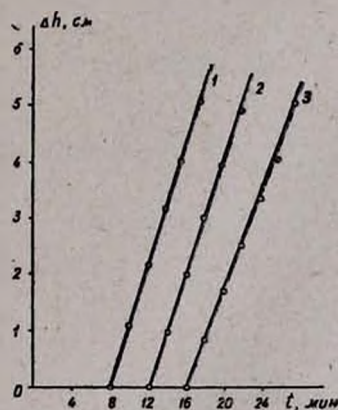
Таблица 2

Амины	$k_{ин} \cdot 10^3, M^{-1} \cdot мин^{-1}$				$E_{ин},$ ккал/м	$E_p - 1/2E_0$	$k_p/k_0^{1/2}$ при разных температурах			
	20°	25°	30°	35°			20°	25°	30°	35°
 NC ₂ H ₄ OH	2,1	3,1	5,0	8,2	15,0	3,2	20,8	22,6	24,0	25,5
 NC ₂ H ₄ OCH ₃	1,3	1,7	2,3	2,9	9,1	7,05	23,0	28,0	33,0	40,0
 NC ₂ H ₄ OH	5,0	7,1	10,0	16,5	14,6	6,4	19,0	21,4	26,9	32,4
 NC ₂ H ₄ OCH ₃	4,1	6,0	8,0	12,0	12,8	5,2	17,8	20,0	21,9	24,6

Отношение $k_p/k_0^{1/2}$ рассчитывалось из соотношения

$$\frac{k_p}{\sqrt{k_0}} = \frac{\sqrt{2}}{[M]_0} \frac{W_{пол}}{\sqrt{W_{ин}}} \quad (3)$$

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации акриламида в присутствии различных концентраций ингибитора (RNO) (Δh — снижение мениска в капилляре dilatометра). 1 — $R = 1 \cdot 10^{-5}$, 2 — $R = 1,5 \cdot 10^{-5}$, 3 — $R = 2 \cdot 10^{-3}$.



Подробно изучалось влияние $[P]_0$, $[A]_0$, $[M]_0$ и температуры на среднюю степень полимеризации.

При расчетах применялось уравнение

$$\frac{1}{P_n} = 2 \frac{k_0^{1/2}}{k_p} \cdot \frac{k_{ин}^{1/2}}{[M]_0} [A]_0^{1/2} [P]_0^{1/2} + C_M + C_A \frac{[A]_0^{**}}{[M]_0} \quad (4)$$

* Согласно [8], при полимеризации АА цепь обрывается преимущественно путем диспропорционирования.

** Согласно нашим данным, можно пренебречь передачей цепи через ион $S_2O_8^{2-}$.

Подставляя $C_M + C_A \frac{[A]_0}{[M]_0} = \frac{1}{\bar{P}_0}$, получаем

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_0} + B [P]_0^{1/2}, \quad (5)$$





где

$$B = 2 \frac{\sqrt{k_{ин} \cdot k_0}}{k_p} \frac{[A]_0^{1/2}}{[M]_0} \quad (6)$$

Коэффициент передачи цепи через амин определялся из тангенса угла наклона прямых, полученных откладыванием отношения $[A]_0/[M]_0$ против $\left\{ \bar{P}_n^{-1} - 2 \frac{\sqrt{k_{ин} \cdot k_0}}{k_p \cdot [M]_0} [A]_0^{1/2} [P]_0^{1/2} \right\}$

В табл. 3 приведена температурная закисимость C_A .

Таблица 3

Аминсоединение	Кoeffициент передачи цепи $C_A \cdot 10^3$			ΔE_n^*
	25°	30°	35°	
 NCH ₂ CH ₂ OH	3,1	3,4	4,0	5009
 NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,3	1,8	2,5	9500
 NCH ₂ CH ₂ OH	4,1	5,6	7,5	9600
 NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	2,7	3,6	4,2	11400

** $\Delta E_n = E_n - E_p$.

Из зависимости \bar{P}_n^{-1} от $[P]_0^{1/2}$ [(5) и (6)] рассчитывались значения константы иницирования. В табл. 4 для сравнения приведены значения $k_{ин}$ при 25°, определенные методом ингибирования и из зависимости \bar{P}_n^{-1} от $[P]_0^{1/2}$.

Из табл. 4 следует, что с увеличением $[M]_0$ средние молекулярные массы ПАА должны линейно расти, что подтверждается данными табл. 5.

Таблица 4









Аминосоединения	$k_{\text{ин}} \cdot 10^3, \text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	
	из $W_{\text{ин}}/[A_0] [P]_0$	из (5) и (6)
 NCH ₂ CH ₂ OH	3,1	3,4
 NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,7	1,4
 NCH ₂ CH ₂ OH	7,1	8,9
 NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	6,0	6,8

Таблица 5

Аминосоединения	Молекулярные веса при 30°C		
	$(M)_0=0,125 \text{ моль/л}$	$(M)_0=0,375 \text{ моль/л}$	$(M)_0=0,5 \text{ моль/л}$
 NCH ₂ CH ₂ OH	8900	30860	40200
 NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	12500	45440	58200
 NCH ₂ CH ₂ OH	6340	28500	42000
 NCH ₂ CH ₂ OCH ₃	12300	27200	58300

Обсуждение результатов

Из применимости уравнения (1) ясно, что кинетика полимеризации АА в присутствии примененных нами иницирующих систем «идеальная». Однако зависимость $k_p/\sqrt{k_{обp}}$ от природы аминосоединения указывает на отклонение процесса от идеального механизма. Приведенные в табл. 6 некоторые данные также указывают на зависимость отношения $k_p/\sqrt{k_{обp}}$ от природы инициатора.

Таблица 6

Иницирующая система	$k_p/\sqrt{k_{обp}}, \text{M}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$ при 25°	Лит. ссылок
Иницирование фотонами	41,0	[9]
Радиационное	31,0	[10]
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	28,6	
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	29,0	[11]

Из отмеченного факта следует, что отношение $k_p/\sqrt{k_0}$, будучи функцией от $[A]_0$, с изменением последней должно меняться. В таком случае нельзя ожидать линейной зависимости между $\log W_{\text{пол}}$ и $\log [A]_0$ (рис. 1). Однако, как было показано в [12], зависимость $k_p/\sqrt{k_0}$ от $[A]_0$, возможно, обусловлена комплексообразованием между растущим радикалом и аминспиртом. Учет такого акта приводит к выражению

$$W_n = (k_p/k_0^{1/2}) \sqrt{W_{\text{ин}}} [M]_0; \quad (7)$$

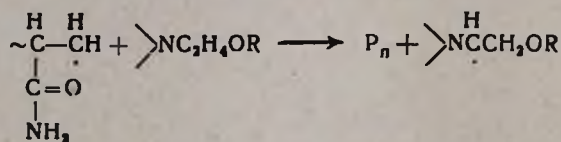
$$\left(\frac{k_p}{\sqrt{k_0}}\right)_{\text{экс}} = \frac{1 + K' [A]}{1 + K'' [A]} \cdot \frac{k_p}{\sqrt{k_0}} \quad (8)$$

при условии, что АА не участвует в акте иницирования. Из (8) вытекает, что $k_p/\sqrt{k_0} = f(A_0)$ не чувствительна к изменению $[A]_0$.

Из (1) следует также, что цепь иницируется в результате бимолекулярной реакции $P+A$. Сравнение значений $k_{\text{ин}}$ показывает, что аминспирт с большей скоростью вызывает гомолиз $S_2O_8^{2-}$, чем соответствующий аминокэфир. По-видимому, это обусловлено стабилизацией аминспиртового радикала в результате образования внутрирадикальной Н-

связи $R_2NC \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H-O} \end{array}$ с выигрышем энергии. Наши данные по влиянию

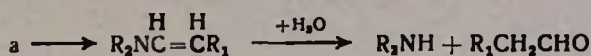
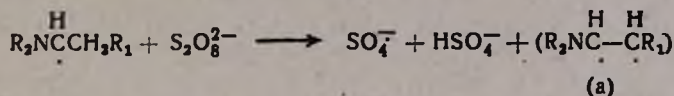
кислорода на скорость реакции $S_2O_8^{2-}$ с взятыми аминсоединениями [13] также объяснялись на основании этого предположения. Аналогичные результаты получены для передачи цепи



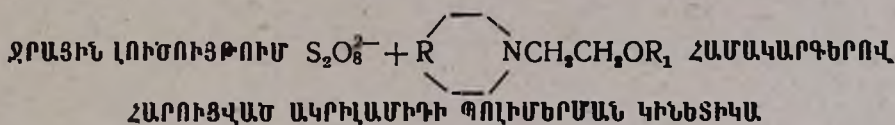
По всей вероятности, передача цепи через амин протекает с образованием комплекса макрорадикал—амин. В пользу этого предположения говорят «высокие» отношения энергии передачи цепи (E_n). Известно, что из зависимости $\log C_A$ от $1/T$ определяется ΔE_n , представляющая собой разность энергий передачи и роста цепи. Если считать, что E_n в среднем равна 6 ккал/моль, то, согласно данным табл. 3, для E_n получается 16—17 ккал/моль. Безусловно, в это значение входит и ΔH комплексообразования. Поэтому истинное значение E_n должно быть меньше 16 ккал/моль. Тем не менее такие «высокие» значения E_n могут привести к выводу, что вообще передача цепи через амины «энергетически очень невыгодный процесс», что противоречит нашим экспериментальным данным. Однако в данном случае надо учесть принципиальную возможность увеличения предэкспоненциального множителя наряду с увеличением экспоненциального члена в уравнении Аррениуса (компен-

сационный эффект), в результате образования комплекса между реагирующими частицами.

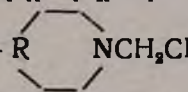
Надо отметить, что изученные нами аминсоединения передают цепь без замедления общей скорости полимеризации, что обусловлено возможностью регенерации цепи по акту



Таким образом, изученные нами аминсоединения не только увеличивают скорость гомолиза $S_2O_8^{2-}$, но влияют на значения $k_p/\sqrt{k_{06p}}$ и передают цепь.

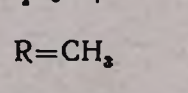


Ռ. Պ. ՄԵԼԻՔՍԵՏԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ջրային լուծույթում 20—35° շերմաստիճանային միջակայքում առում-նասիրված է ակրիլամիդի պոլիմերման կինետիկան: Որպես հարուցիչ օգտա-գործված են $S_2O_8^{2-}$ + R  $NCH_2CH_2OR_1$ համակարգերը, որտեղ $R \equiv CH_2$ և O, իսկ $R_1 \equiv H$ և CH_3 : Հիշյալ ամինամիացուցիչունների ներկայությամբ որոշված են պրոցեսի գումարային արագությունները, հարուցման ակտի տե-սակարար արագությունները և շղթայի փոխանցման գործակիցները:

ACRYLAMIDE POLYMERIZATION KINETICS IN AQUEOUS SOLUTIONS INITIATED BY RED-OX SYSTEMS

R. P. MELIKSETIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of acrylamide polymerization has been studied in an aqueous solution, in the temperature range 20—35°C. $S_2O_8^{2-}$ + R  $NCH_2CH_2OR_1$ systems were used as initiators, where $R \equiv CH_2$ and O, while $R_1 \equiv H$ and CH_3 . The over-all rates of polymerization, the specific rates of the initiation step, and the chain transfer constants have been determined in the presence of the mentioned amino compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Н. Савицкая, ЖПХ 32, 1797 (1959); А. А. Филипов, С. Г. Файнгольд, Л. Г. Айзенберг, Кокс и химия, 1960, 7.
2. Н. М. Бейлерян, Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 26, 805 (1973).
3. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. Э. Бояджян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
4. Пат. США, 3002960, 3/Х—1961; РЖХ 19П, 676 (1962).
5. I. Geerzy, H. I. Nasr, Kolor Ert (Hungr.), 12, 138 (1970).
6. I. Geerzy, H. I. Nasr, Acta chim. Hungr., 70, 319 (1971).
7. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. М. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
8. E. A. Cavell, Makromol. Chem., 54, 70 (1962); C. Mukhardhay, R. Ch. Mitra, J. R. Palit, Makromol. Chem., 141, 55 (1971).
9. F. S. Dainton, R. S. Eaton, J. Polym. Sci., 39, 313 (1959).
10. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, ВМС, Б-12, 767 (1970).
11. I. Riggs, F. Rodriguez, Polymer. rev., 3, 351 (1967).
12. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
13. Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликсетян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 49 (1972).