

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+547.361+547.292

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕНТАДЕЦИЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ
 НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА
 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЙ
 СИСТЕМАМИ ПЕРСУЛЬФАТ—АМИНЫ

Р. М. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 XI 1978

Дилатометрически и методом ингибирования определены скорости инициирования и полимеризации акриламида в водных растворах анионоактивного ПАВ—пентадецилсульфоната натрия, в интервале 20—30°. В качестве инициатора использованы системы, состоящие из персульфата и триэтанол-, этилдиэтанол-, диэтилэтанол- и триэтиламинов. Установлено, что изученное ПАВ не влияет на скорости инициирования и полимеризации.

Табл. 2, библиографических ссылок 14.

Акриламид и его полимер—полиакриламид, хорошо растворимы в воде, поэтому в литературе не было данных о получении полиакриламида методом эмульсионной полимеризации. В последнее время появились работы, в которых изучено влияние ПАВ на скорость полимеризации акриламида (АА) в водных растворах [1—5].

Назаи, Шукла и Мисра [1] утверждают, что катионоактивные ПАВ замедляют, а анионоактивные увеличивают скорость полимеризации АА в воде [1]. В работе [2] изучено влияние СТАВ $[C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_3Br^-]$, Judinol PU $(C_8H_{17}C_6H_4SO_3^-Na^+)$ и Triton X-100 (изооктилфеноксиполиоксиэтилэтанол) на скорость полимеризации АА в воде в интервале 19—25°, инициированной системой $KBrO_3 + HCl + SC(NH_2)_2$. Показано, что Triton X-100 вообще не влияет на скорость полимеризации АА, СТАВ увеличивает ее, а анионоактивное ПАВ не влияет при концентрациях \leq ККМ, а при $>$ ККМ замедляет полимеризацию. Аналогичные данные получены авторами работы [3] при применении инициирующей системы $KMnO_4$ +тиомочевина. Эти же авторы сообщают также [4], что при применении инициирующей системы $KMnO_4$ +аскорбиновая кислота СТАВ при концентрациях \geq ККМ замедляет, а анионоактивное ПАВ при кон-

центрациях $> \text{ККМ}$ увеличивает скорость полимеризации. Такие же данные приведены в [5], где изучено влияние тех же ПАВ на скорость полимеризации АА в воде при 25° , инициированной системой $\text{KMnO}_4 + (\text{HOOC})_2$.

Сделанные в работах [1—5] заключения о влиянии ПАВ на скорость полимеризации АА нельзя считать обоснованными, т. к. приведенные авторами кинетические кривые почти параллельны в стационарной области процесса, а «положительно» действующее ПАВ просто укорачивает период индукции.

С целью внесения некоторой ясности в этот вопрос нами изучено влияние анионоактивного ПАВ—пентадецилсульфоната натрия, на скорость полимеризации АА в воде, инициированной системами амин—персульфат.

Выбор этих инициирующих систем продиктован следующими обстоятельствами:

1. Указанные реакции радикально-цепные [6—9] и инициируют полимеризацию АА в воде при комнатных температурах [10, 11].

2. В работах [12—14] показано некоторое влияние пентадецилсульфоната натрия на суммарную скорость расходования персульфата в присутствии триэтанол-, этилдиэтанол-, диэтилэтанол- и триэтиламинов.

Однако в указанных работах не было изучено влияние пентадецилсульфоната натрия на отдельные элементарные реакции амин—персульфат, в частности на скорость инициирования.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Персульфат калия, АА, триэтанол- и диэтилэтанолламины очищались по методикам, примененным в работах [10, 11]. Этилдиэтанолламин брался хроматографически чистым, триэтиламин—перегнанный при атмосферном давлении в токе азота. Применялся чистый эмульгатор (ЭМ).

Скорость полимеризации определялась dilatометрически [10, 11]. Для определения скорости инициирования применялся метод ингибирования иминоксильным стабильным свободным радикалом (RNO^\cdot). Предварительные опыты показали эффективность RNO^\cdot как ингибитора. Была установлена линейная зависимость между концентрацией ингибитора и периодом индукции (τ). Во всех опытах $[\text{ЭМ}]_0 = 2\%$, $[\text{P}]_0 \sim 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{A}]_0 \sim 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{AA}]_0 = 0,25 \text{ M}$ и $[\text{RNO}^\cdot] \sim 10^{-4} \text{ M}$. Было установлено также, что $\tau^{-1} \sim [\text{P}]_0 [\text{A}]_0$.

В табл. 1 приведены полученные нами значения констант инициирования, энергии активации акта инициирования в отсутствие и в присутствии ЭМ.

Из этих данных следует, что, во-первых, анионоактивный эмульгатор практически не влияет на кинетику инициирования полимеризации системами персульфат—амин, во-вторых, с увеличением числа спир-

товых групп в молекуле третичного амина закономерно увеличивается его реакционная способность по отношению к персульфату.

Таблица 1

А м и н	В отсутствие ЭМ		В присутствии ЭМ	
	$E_{ин.}$ ккал/моль	$k_{ин.}$ $M^{-1} \cdot мин^{-1}$	$E_{ин.}$ ккал/моль	$k_{ин.}$ $M^{-1} \cdot мин^{-1}$
$(НОС_2H_4)_3N$	$16,5 \pm 0,35$	0,12	16,2	0,12
$(НОС_2H_4)_2NC_2H_5$	$15,0 \pm 0,2$	0,093	15,6	0,09
$НОС_2H_4N(C_2H_5)_2$	$15,7 \pm 1,1$	0,069	17,4	0,071
$(C_2H_5)_3N$	$16,1 \pm 1,1$	0,020	17,0	0,020

Что касается влияния ЭМ на суммарную скорость полимеризации АА, то и в этом случае ЭМ не оказывает существенного влияния.

В табл. 2 приведены значения эффективной константы полимеризации АА.

Таблица 2

А м и н	$k_{эф.}$ $M^{-1} \cdot мин^{-1}$
$(НОС_2H_4)_3N$	5,90
$(НОС_2H_4)_2NC_2H_5$	1,82
$НОС_2H_4N(C_2H_5)_2$	1,34
$(C_2H_5)_3N$	1,14

Таким образом, при полимеризации АА в воде можно пренебречь влиянием анионоактивного ПАВ на скорости инициирования и полимеризации при применении систем амин—персульфат в качестве инициатора.

Из этих данных следует также, что влияние изученного ПАВ на суммарную реакцию персульфат-амин [12—14] не обусловлено его влиянием на скорость инициирования.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՊԵՆՏԱԴԵՑԻԼՍՈՒԼՅՈՆԱՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԱՄԻՆ
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՅՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ ԵՎ Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատը չի ազդում ջրային լուծույթում 20—35°-ում կալիումի պերսուլֆատ—տրիէթիլ-, դիէթիլ-էթանոլ-, էթիլդիէթանոլ- և տրիէթանոլամին համակարգերով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերման շղթայի հարուցման և զոմարային արագություն-ների վրա:

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF SODIUM
PENTADECYLSULPHONATE ON ACRYLAMIDE POLYMERIZATION
KINETICS IN AQUEOUS SOLUTIONS INITIATED WITH
POTASSIUM PERSULPHATE-AMINE SYSTEMS

R. M. HAKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

The influence of anionic emulsifiers such as sodium pentadecylsulphonate, has been investigated on acrylamide polymerization kinetics in aqueous solutions in a temperature range of 20–35°C. The polymerization has been initiated with potassium persulphate in the presence of triethanol, ethyldiethanol, diethylethanol, and triethylamines. It has been established that the above mentioned emulsifier has no significant effect on the initiation and over-all polymerization rates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Narai, J. S. Shukla, G. S. Misra, Makromol. Chem., 134, 179 (1970).
2. J. S. Shukla, D. C. Misra, Makromol. Chem., 158, 9 (1972).
3. J. S. Shukla, D. C. Misra, Makromol. Chem., 173, 91 (1973).
4. J. S. Shukla, D. C. Misra, J. Poly. Sci., 11, 751 (1973).
5. M. M. Husain, A. Gupta, Makromol. Chem., 178, 29 (1977).
6. Т. Т. Гукасян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 46, 244 (1968).
7. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 55 (1969).
8. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 649 (1972).
9. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, Г. Д. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 644 (1972).
10. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. М. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
11. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. З. Бояджян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
12. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 643, 743, (1968).
13. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 50, 149 (1970).
14. Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 24, 370 (1971); 25, 463 (1972).