

ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ АМИНОСПИРТАМИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
 АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЙ  
 ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Р. М. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 XI 1978

Изучено влияние триэтил-(ТЭА), этилдиэтанол-(ЭДЭА), диэтилэтанол-(ДЭЭА) и триэтаноламинов (ТЭА) на среднюю молекулярную массу полиакриламида, полученного полимеризацией акриламида в водных растворах. Полимеризация инициирована персульфатом калия в присутствии вышеуказанных аминов в интервале 20—35°. Температурная зависимость коэффициентов передачи цепи выражается уравнениями

$$C_{ТЭА} = 1,90 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{8500}{RT}\right)$$

$$C_{ЭДЭА} = 6,90 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{9500}{RT}\right)$$

$$C_{ДЭЭА} = 4,0 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{10900}{RT}\right)$$

$$C_{ТЭА} = 1,32 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{10800}{RT}\right)$$

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылки 11.

Акриламид (АА) является одним из малочисленных винильных мономеров, которые хорошо растворяются в воде; в воде растворим также его полимер—полиакриламид (ПАА). Последний имеет широкое применение. Для этой цели требуется ПАА с  $M_n > 1 \cdot 10^6$  [1].

Из общей теории радикальной полимеризации известно, что средняя молекулярная масса полимера (или степень полимеризации  $\bar{P}_n$ ) зависит как от общей скорости полимеризации ( $W_n$ ), так и от передачи цепи через инициатор ( $C_y$ ), мономер ( $C_m$ ), растворитель ( $C_s$ ), полимер ( $C_p$ ), молекулы добавок ( $C_x$ ). Все указанные величины связаны уравнением Майо, если процесс является «идеальным».

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{(1 + \lambda) \cdot k_{об}}{k_p^2} \cdot \frac{W_{пол}}{[M]^2} + C_y \frac{[Y]}{[M]} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} +$$

$$+ C_p \frac{[P]}{[M]} + C_x \frac{[X]}{[M]} \quad (1)$$

Естественно, что для регулирования средней степени полимеризации необходимо знание всех параметров, входящих в уравнение (1).

Согласно литературным данным, при полимеризации акриламида в воде цепь преимущественно обрывается путем диспропорционирования растущих цепей [2—5], т. е. в уравнении (1)  $\lambda \approx 1$ .

Ввиду того, что для определения  $\bar{M}_n$  опыты проводились при сравнительно низких температурах (20—35°) и процесс был остановлен при превращениях не более 15%, можно пренебречь передачей цепи через мертвый полимер ( $C_n \approx 0$ ).

Дейнтоном [6] установлено, что при виниловой полимеризации вода не является передатчиком цепи, т. е.  $C_s = 0$ . Согласно же нашим данным [7],  $C_{H_2O}$  (т. е.  $C_s$ )  $\sim 10^{-7}$ , т. е. этим значением можно пренебречь.

В работах [7, 8] показано, что при небольших превращениях аминоспирта

$$W_{\text{пол}} = k_p \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}}{k_0}} [P]_0^{1/2} [A]_0^{1/2} [M] \quad (2)$$

При сопоставлении (1) с (2) получаем, что при  $[A]_0 = \text{const}$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = a [P]_0^{1/2} + \sum C_i \frac{[i]}{[M]} + C_n \frac{[F]_0}{[M]} \quad (3)$$

Полученная линейная зависимость между  $\bar{P}_n^{-1}$  и  $[P]_0^{1/2}$  указывает на то, что  $C_n = 0$ , т. к. в противном случае исключается линейная зависимость  $\bar{P}_n^{-1}$  от  $[P]_0^{1/2}$ . Что касается передачи цепи через мономер, то, по данным [9],  $C_m = 0$ .

Таким образом, получаем, что

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{2k_{00}}{k_p^2} \cdot \frac{W_{\text{пол}}}{[M]_0^2} + C_A \frac{[A]}{[M]_0} = Y \sqrt{[A]_0} + C_A \frac{[A]}{[M]_0} \quad (4)$$

где  $C_A$ —коэффициент передачи цепи через молекулу амина (или аминоспирта), а

$$Y = \frac{\sqrt{k_0 \cdot k_{\text{ин}}}}{k_p} \cdot \frac{[P]_0^{1/2}}{[M]_0}$$

Естественно, в случае отсутствия амина (или аминоспирта)

$$\bar{P}_n^{-1} = 2 \frac{\sqrt{k_0}}{k_p} \sqrt{k_{\text{ин}}} \frac{[P]_0^{1/2}}{[M]_0} \quad (5)$$

при предположении, что  $\frac{\sqrt{k_0}}{k_p}$  не является функцией от  $[A]_0$ .

По нашим данным,  $k_{\text{ин}} \ll k_{\text{ин}} [A]_0^{1/2}$ .

Изложение и обсуждение экспериментальных данных

Методы очистки исходных веществ, проведения опытов и определения  $\bar{M}_n$  описаны в работах [7, 8].

Из (4) следует, что при  $[A]_0 = \text{const}$  средняя степень полимеризации должна обуславливаться концентрацией персульфата, поэтому вначале нами изучалась зависимость  $\bar{P}_n^{-1}$  от  $[P]_0^{1/2}$  в отсутствие аминов. При применении иницирующих систем P+A скорость полимеризации определялась при температурах  $\leq 35^\circ$ , при которых скоростью распада персульфата можно пренебречь. В отсутствие же аминов опыты проводились при 45, 50 и 55°. Из зависимости  $\lg 1/\bar{P}_n$  от  $1/T$  путем интерполяции определялись значения  $\bar{P}_n$  при 20, 25, 30, 35° в отсутствие аминов. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

$$[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [M]_0 = 0,25 \text{ M}$$

$t, ^\circ\text{C}$	Экспериментальные данные			Расчетные величины			
	55	50	45	35	30	25	20
$10^5 \cdot \frac{1}{\bar{P}_n}$	23,8	15,8	10,0	3,80	2,34	1,43	0,79

Полученные данные удовлетворяют уравнению (4), поэтому для иллюстрации будут приведены только данные для 30° (рис. 1).

На рис. 2 приведена температурная зависимость  $C_A$  от температуры в Аррениусовских координатах.

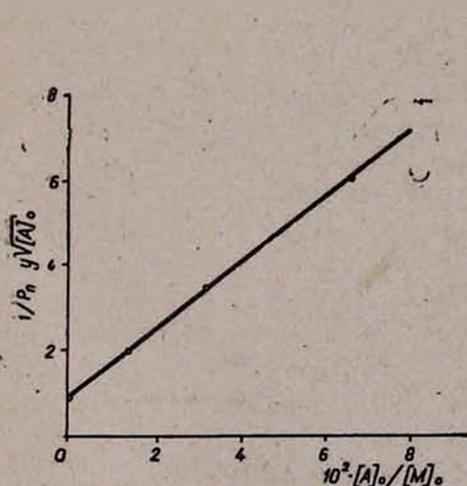


Рис. 1. Зависимость функции  $(\bar{P}_n)^{-1} \cdot \sqrt{[A]_0}$  от отношения  $[A]_0/[M]_0$  при  $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[M]_0 = 0,25 \text{ M}$ ,  $K_{\text{пн}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  и  $t = 20^\circ\text{C}$ .

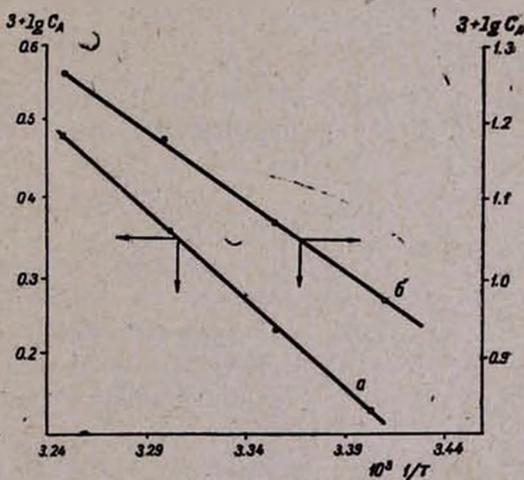


Рис. 2. Зависимость  $\lg C_A$  от  $1/T$ : а — триэтиламин, б — триэтилоламин.

В таблице 2 обобщены полученные данные.

Таблица 2

Амины	$10^3 \cdot C_A^{30}$	$(E_A - E_p)$ , ккал/моль	$10^{-4} \cdot C_A^0$
$(C_2H_5)_3N$	0,23	10,8	1,32
$(C_2H_5)_2N(C_2H_4OH)$	2,00	10,2	40,00
$C_2H_5N(C_2H_4OH)_2$	1,10	9,5	6,90
$N(C_2H_4OH)_3$	1,51	8,5	1,90

Из этих данных следует, что с увеличением числа спиртовых групп в молекуле третичного амина энергия активации закономерно уменьшается, а константа передачи увеличивается; исключение составляет диэтилэтаноламин. Аналогичная закономерность (без исключения) получена нами для реакции иницирования этих же аминов ионами  $S_2O_8^{2-}$ . Общим является то, что коэффициенты передачи величины одинакового порядка.

Несмотря на то, что коэффициенты передачи при полимеризации винилацетата в массе через те же аминокспирты порядка почти одной величины, тем не менее для неводных растворов  $C_A$  уменьшается с увеличением числа спиртовых групп в молекуле третичных аминов. По всей вероятности, это обусловлено разницей сил взаимодействия между водородом спиртовой группы с атомом азота в воде и винилацетата [10].

Установленная в данной работе закономерность находится в соответствии с корреляцией, предложенной в [11].

### ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԿԱՏՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐՈՎ ՇՂԹԱՅԻ ՓՈԽԱՆՑՈՒՄ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրելով ջրային լուծույթում պերսուլֆատով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերումով ստացված պոլիակրիլամիդի միջին մոլեկուլային զանգվածի կախումը տրիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ-, դիէթիլէթանոլ- և տրիէթիլամինների կոնցենտրացիայից ( $20-35^\circ$  ջերմաստիճանային տիրույթում) հաստատվել է, որ ամինի մոլեկուլում ՕՆ խմբի քվի ածման հետ նվազում է շղթայի փոխանցման տարրական ակտի ակտիվացման էներգիան և մեծանում է փոխանցման գործակցի ( $C_A$ ) արժեքը (բացառությամբ է կազմում դիէթիլէթանոլամինը): Որոշված է նաև  $C_A$ -ի ջերմաստիճանային կախումը:

CHAIN TRANSFER BY AMINO ALCOHOLS IN ACRYLAMIDE  
POLYMERIZATION IN AQUEOUS SOLUTIONS INITIATED WITH  
POTASSIUM PERSULPHATE

R. M. HAKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

Chain transfer coefficients ( $C_A$ ) have been determined in a temperature range of 20–35°C by amino alcohols, such as triethanolamine (TEIA), ethyldiethanolamine (EDEA), diethylethanolamine (DEEA), and triethylamine (TEA). The polymerization of acrylamide has been initiated with potassium persulphate.

The temperature dependences are expressed by the following equations:

$$C_{TEIA} = 1,90 \cdot 10^4 \exp(-8500/RT); \quad C_{EDEA} = 6,9 \cdot 10^4 \exp(-9500/RT);$$

$$C_{DEEA} = 4 \cdot 10^5 \exp(-10900/RT); \quad C_{TEA} = 1,32 \cdot 10^4 \exp(-10800/RT).$$

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Water Soluble Polymers edited by M. M. Bikales, Plenum Press, № 4, London 1973, pp. 105, 125, 142, 151, 213, 215.
2. C. H. Banford, R. W. Dyson, G. C. Eastmond, Pol., 10, 385 (1969).
3. C. Mukherpadhay, R. Ch. Mitra, S. R. Palit, Makromol. Chem., 141, 55 (1971).
4. G. Ayrey, A. C. Haynes, Europ. Pol. J., 9, № 12, 1029 (1973).
5. T. Ishiga, A. E. Hamtelec, J. Appl. Pol. Sci., 17, 1479 (1973).
6. F. S. Dainton, J. Chem. Soc., 1952, 1533.
7. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. З. Бояджян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
8. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, И. М. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
9. E. Collinson, F. S. Dainton, G. S. McNaughton, J. Chimie Phys. et de physique chimie biologique, 52, 556 (1955).
10. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 388 (1978).
11. Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 540 (1977).