

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, *Физика горения и взрыва*, 12, 789, (1976).
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, *ДАН СССР*, 234, 379 (1977).
3. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, *Арм. хим. ж.*, 32, 757 (1979).
4. А. А. Mantashyan, P. S. Gookasyan, R. H. Sayadyan, *Archiwum termodynamiki i spalania*, 9, 273 (1978).
5. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, *Арм. хим. ж.*, 32, 691 (1979).
6. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. С. Сапкян, А. Б. Налбандян, *ДАН СССР*, 204, 1932 (1972).
7. Р. А. Саядян, П. С. Гукасян, А. А. Манташян, *Физика горения и взрыва*, 15, 165 (1979).
8. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, *Физика горения и взрыва*, 15, 165 (1979).
9. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, *Арм. хим. ж.*, 29, 131 (1976).

Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 293—298 (1982 г.).

УДК 541.127+547.821

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ+АМИНОАЦЕТАТ МЕДИ

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 1 1981

Изучена кинетика полимеризации акриламида в воде в интервале 25—45°, инициированной системой персульфат калия+аминоацетат меди. Двумя методами определена константа скорости инициирования. Установлено, что глицин не участвует в акте передачи цепи. Рассчитаны коэффициент передачи цепи через молекулу хелата аминоксидата меди и его температурная зависимость.

Рис. 4, табл. 9, библиографические ссылки 5.

Ранее нами установлено [1], что аминоксидатный хелат меди увеличивает скорость гомолитического распада персульфата калия. Исходя из этого предполагалось, что эта система может представлять интерес для радикальной полимеризации.

Цель настоящей работы—изучить кинетику полимеризации акриламида в воде, инициированной системой персульфат калия+хелат аминоксидата меди.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методика исследования полимеризации и обработка dilatометрических данных описаны в [2]. Скорость инициирования определялась методом ингибирования. В качестве ингибитора использовался стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксид (RNO). Скорость инициирования рассчитывалась по уравнению

$$W_{ин} = f[RNO] / \tau$$

где f —коэффициент ингибирования, равный единице для данного ингибитора; τ —период индукции и $[RNO]$ —исходная концентрация ин-

гибитора. Средние молекулярные массы определяли вискозиметрически. Вязкость водных растворов полимера, содержащих NaCl, измеряли в вискозиметре типа Убеллоде. Средние молекулярные массы полиакриламида рассчитывались по уравнению (1) [3].

$$[\eta]_{30^\circ} = 6,84 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66} \quad (1)$$

Данные по изучению влияния начальных концентраций мономера (M), персульфата калия (P) и хелата амитноацетата меди (A) на $W_{\text{пм}}$ при 25° приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

Условия опытов: $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[A]_0 = [\text{KOH}]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$,
 $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

| | | | | |
|---|------|-------|-----|------|
| $[M]_0$, моль/л | 0,25 | 0,375 | 0,5 | 0,75 |
| $10^2 \cdot W_{\text{пм}}$, моль/л·мин | 0,35 | 0,50 | 0,7 | 1,1 |

Таблица 2

Условия опытов: $[A]_0 = [\text{KOH}]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л

| | | | | | | |
|-----------------------------|-----|------|-----|------|------|------|
| $10^2 \cdot [P]_0$, моль/л | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 | 4,0 |
| $10^2 \cdot W_{\text{пм}}$ | 0,2 | 0,25 | 0,3 | 0,35 | 0,45 | 0,53 |

Таблица 3

Условия опытов: $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0,25$ моль/л

| | | | | |
|--|------|------|------|------|
| $10^2 \cdot [A]_0 = [\text{KOH}]_0$, моль/л | 4 | 6 | 10 | 12 |
| $10^2 \cdot W_{\text{пм}}$ | 0,25 | 0,30 | 0,35 | 0,45 |

На основании данных табл. 1—3 получаем

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} \cdot [\text{хелат}]_0^{1/2} \cdot [M]_0 \quad (2)$$

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

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

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

Из (2) следует, что при неглубоких превращениях

$$K_{\text{эф}} = \frac{W_{\text{пм}}}{[P]_0^{1/2} \cdot [\text{хелат}]_0^{1/2} \cdot [M]_0} = 1,3 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{7700}{RT}\right) M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (4)$$

Из (2) следует также, что

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

Для проверки этого предположения и расчета $K_{\text{ин}}$, а следовательно, и $K_p/K_{\text{обр}}$ по (3), определялась $W_{\text{ин}}$ методом ингибирования. Из табл. 4 следует, что

$$\tau = a [\text{RNO}] \quad (6)$$

$$W_{\text{ин}} = \frac{[\text{RNO}']_0}{\tau} = 11 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ при } 25^\circ \quad (7)$$

Из рис. 2 следует, что $W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{P}]_0 \cdot [\text{хелат}]_0$, откуда

$$K_{\text{ин}} = \frac{W_{\text{ин}}}{[\text{P}]_0 \cdot [\text{хелат}]_0} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (8)$$

при 25° .

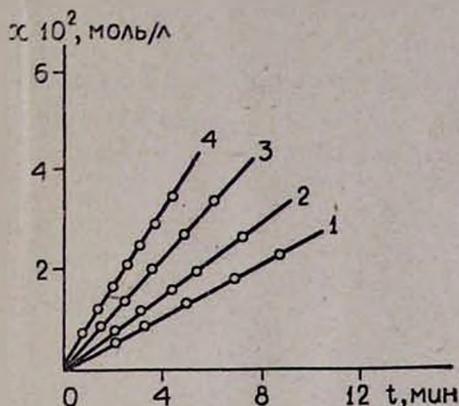


Рис. 1. Влияние температуры на кинетику полимеризации акриламида при $[\text{P}]_0 = 0,002$, $[\text{A}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 0,01$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,0025$, $[\text{M}]_0 = 0,25 \text{ моль/л}$.
1 — 20, 2 — 25, 3 — 30, 4 — 35°C.

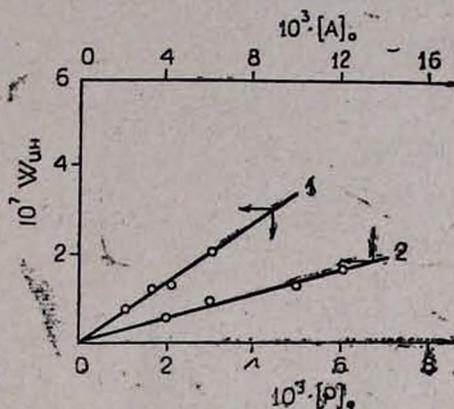


Рис. 2. Зависимость скорости иницирования полимеризации акриламида от исходных концентраций персульфата калия (1), хелата аминокетата меди (2).

Температурная зависимость константы скорости иницирования полимеризации акриламида выражается уравнением

$$K_{\text{ин}} = 2,2 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{9000}{RT}\right) \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Таблица 4

Условия опытов: $[\text{A}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$,
 $[\text{P}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[\text{M}]_0 = 0,25 \text{ моль/л}$

| $10^4 \cdot [\text{RNO}']$, моль/л | 5 | 7 | 9 | 10 |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| τ , мин | 3,6 | 5,4 | 7,4 | 8,2 |

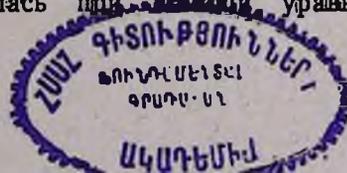
Определением эффективных величин энергий активации полимеризации и акта иницирования была вычислена разность $(E_p - \frac{1}{2} E_{0\text{пр}})$, равная 13,4 кДж/моль. Определено также значение отношения $K_p/\sqrt{K_0}$ при различных температурах.

$$K_p/\sqrt{K_0} = 1 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{3200}{RT}\right) \text{ М}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$$

а при 25°

$$K_p/\sqrt{K_0} = 41,9 \text{ М}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$$

Зависимость средней степени полимеризации (\bar{P}_n) акриламида от концентраций исходных веществ определялась при помощи уравнения



Майо. Согласно [4], при радикальной полимеризации акриламида в воде цепь обрывается преимущественно путем диспропорционирования растущих радикалов, поэтому в уравнении Майо можно считать, что $\lambda \approx 1$. Для того, чтобы убедиться в достоверности полученной константы иницирования, последняя определялась также исходя из зависимости средней степени полимеризации от концентрации персульфата калия. На рис. 3 отложена величина $1/\bar{P}_n$ против $[P]_0^2$. Из углового коэффициента прямой рассчитана константа иницирования при 25°, равная $5,0 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Совпадение значений $K_{ин}$, определенных двумя независимыми путями, можно считать удовлетворительным. Из рис. 3 можно рассчитать коэффициент передачи цепи через хелат аминокетата меди:

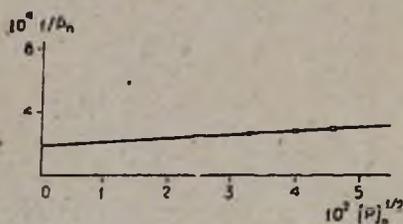


Рис. 3. Зависимость $1/\bar{P}_n$ от $[P]_0^2$.

$$C_{\text{хелат}} = \frac{[\text{хелат}]_0}{[M]_0} + C_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[M]_0} = 2 \cdot 10^{-4},$$

откуда $C_{\text{хелат}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ при 25°.

Ранее было установлено, что персульфат калия не передает цепи, а $C_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-5}$ при 25°. Для выяснения роли хелата аминокетата меди в акте передачи цепи изучалось его влияние на среднюю степень полимеризации ($\bar{P}_n = \frac{M_n}{m_1}$) акриламида в водных растворах при различных температурах (табл. 5).

Таблица 5

| $t, ^\circ\text{C}$ | Средняя степень полимеризации | | |
|--|-------------------------------|------|------|
| | 20 | 7460 | 4790 |
| 25 | 4080 | 3520 | 3240 |
| 30 | 3660 | 2820 | 2680 |
| 35 | 3100 | 2540 | 2340 |
| $10^3 \cdot [(NH_2CH_2COO)_2Cu], \text{ моль/л}$ | 6 | 10 | 12 |

Как видим, с увеличением начальных концентраций хелата аминокетата меди средняя степень полимеризации уменьшается. Для расчета коэффициента передачи цепи было использовано уравнение (9)

$$1/\bar{P}_n - y = a + C_{\text{хелат}} \frac{[\text{хелат}]_0}{[M]_0} \quad (9)$$

где

$$y = \frac{2K_0}{K_p^2} \cdot \frac{W_{пм}}{[M]_0^2}$$

Вычисленные значения $(1/\bar{P}_n - y)$ приведены в табл. 6.

На рис. 4 приведена зависимость $(1/\bar{P}_n - y)$ от $\frac{[\text{хелат}]_0}{[M]_0}$ при различных температурах. По тангенсу угла наклона (рис. 4) рассчитаны коэффициенты передачи цепи (табл. 7).

Таблица 6

| $t, ^\circ\text{C}$ | $10^3 \cdot [\text{хелат}]_0, \text{ моль/л}$ | | |
|---------------------|---|------|------|
| | 6 | 10 | 12 |
| 20 | 8,3 | 13,0 | 16,7 |
| 25 | 19,2 | 22,4 | 24,8 |
| 30 | 21,3 | 26,6 | 29,7 |
| 35 | 25,4 | 29,7 | 32,9 |

| $10^3 \cdot (1/\bar{P}_n - y)$ | | | |
|--------------------------------|--|--|--|
|--------------------------------|--|--|--|

Обработка экспериментальных данных табл. 7 показала, что они хорошо удовлетворяют уравнению Аррениуса.

Таблица 7

| $t, ^\circ\text{C}$ | 20 | 25 | 30 | 35 |
|-------------------------------|------|-------|-------|------|
| $10^3 \cdot C_{\text{хелат}}$ | 0,28 | 0,293 | 0,306 | 0,33 |

Зависимость коэффициента передачи цепи через хелат аминоксета меди от температуры выражается уравнением

$$C_{\text{хелат}} = 8,3 \cdot \exp(-4400/RT).$$

В вышеописанных опытах состав хелата аминоксета меди оставался постоянным $[\text{глицин}]/[\text{Cu}^{2+}] = 4:1$. Для выяснения роли глицина в акте передачи цепи поставлены опыты с большим его избытком ($[\text{глицин}]/[\text{Cu}^{2+}] > 4$) (табл. 8).

Таблица 8

| $t, ^\circ\text{C}$ | Средняя степень полимеризации | | |
|---|-------------------------------|------|------|
| 25 | 3520 | 1900 | 1130 |
| $10^3 \cdot [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-], \text{ моль/л}$ | 10 | 20 | 35 |

Для расчета коэффициента передачи цепи было использовано уравнение (9). Получается, что $C_{\text{глицин}} = 4,8 \cdot 10^{-3}$ при 25° . Значения коэффициентов передачи цепи через глицин и хелат аминоксета меди почти совпадают. Следовательно, в акте передачи цепи глицин не участвует; передатчиком цепи является хелат аминоксета меди. Из табл. 9 видно, что \bar{M} линейно растет с увеличением концентрации мономера.

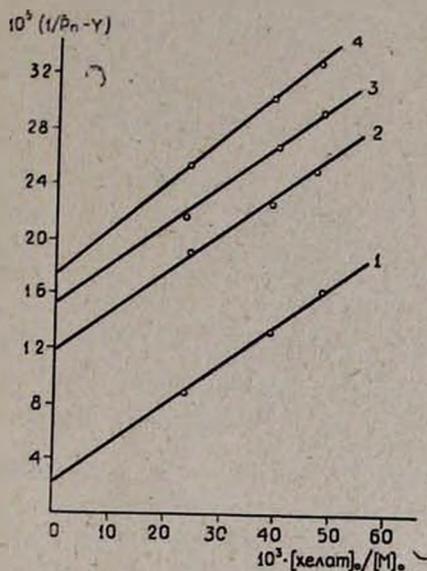


Рис. 4. Зависимость $(1/\bar{P}_n - y)$ от $[\text{хелат}]_0/[M]_0$ при различных температурах ($^\circ\text{C}$): 1—20, 2—25, 3—30, 4—35.

| $[M]_0$, моль/л | 0,25 | 0,375 | 0,50 | 0,75 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| \bar{M} | 250000 | 370000 | 490000 | 740000 |
| $10^3 \cdot [M]_0 / \bar{P}_n$ | 7,1 | 7,2 | 7,1 | 7,2 |

Постоянство $\frac{[M]_0}{\bar{P}_n}$ указывает на практическое отсутствие передачи цепи через мономер. Из данных табл. 9 следует также, что возможно получение высокомолекулярного полиакриламида. Наши исследования показали его хорошую растворимость в воде [5].

ՋՐՈՒՄ [ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ + ՊԴՆՁԻ ԱՄԻՆՈԱՅԵՏԱՏԱՅԻՆ
ԽԵԼԱՏ] ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱՍ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ
ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ձ. Ձ. ՃՇՄԱՐԻՅՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ջրում ակրիլամիդի պոլիմերման համար [կալիումի պերսուլֆատ + պղնձի ամինոացետատային խելատ] համակարգը արդյունավետ հարուցիչ է: Երկու մեթոդով որոշված է պոլիմերման հարուցման արագության հաստատունը: Որոշված է պղնձի ամինոացետատային խելատի մոլեկուլով շղթայի փոխանցման գործակիցը և նրա ջերմաստիճանային կախվածությունը: Պարզված է, որ գլիցինը շղթայի փոխանցման փուլին չի մասնակցում: Ցույց է տրված բարձրամոլեկուլային ($\bar{M} \geq 2 \cdot 10^6$) և ջրալուծ պոլիակրիլամիդի ստացման հնարավորությունը:

INVESTIGATION OF THE ACRYLAMIDE POLYMERIZATION
KINETICS INITIATED BY POTASSIUM PERSULPHATE-COPPER
GLYCINATE SYSTEMS

J. G. CHSHMARITIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of acrylamide polymerization in aqueous solutions initiated by potassium persulphate-copper glycinate systems has been studied. It has been shown that the chelate of aminoacetate with copper (II) participates in the chain transfer reaction. The temperature dependence of the chain transfer coefficient has been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чшмаритян, Кин. и кат., 15, 1400 (1974).
2. Дж. Г. Чшмаритян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 120 (1977).
3. Цян-Жэнь-Юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. «Мир», М., 1962.
4. С. Н. Bamford, R. W. Dyeol, G. C. Fastmond, Polymer, 10, 385 (1969).
5. Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чшмаритян, Авт. свид. СССР № 672204 (1979), Бюлл. изобр. № 25 (1979).